

Nemlineáris kémiai szenzorok

Elektrolit diódák és katalitikus ellenállások vizsgálata



Iván Kristóf

Információs Technológia Kar

Pázmány Péter Katolikus Egyetem

doktori (PhD)

fokozat megszerzésére benyújtott értekezés

Budapest, 2005. november

Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom legelején köszönet száll azok felé, akik segítették munkámat és előrehaladásomat:

Témavezetőimnek, Dr. Farkas Henriknek és *Dr. Noszticzius Zoltán-nak*, akik elméleti és gyakorlati szaktudásukkal, ötleteikkel és útmutatásukkal vezették kutatásomat.

Konzulensemnek, *Dr. Wittmann Máriának*, aki a kutatás során sokmindenben segítségemre volt.

Dr. Roska Tamásnak, aki a doktori iskola vezetőjeként lehetővé tette doktoranduszi munkámat.

Simon L. Péternek a numerikus modellezéshez adott hasznos tanácsaiért.

dr. Kirschner Norbertnek, a gélhengeres mérésekben nyújtott segítségéért.

Dr. Miloš Mareknek, *Dalimil Šnitának* és *Jiří Lindnernek* a hasznos megbeszélésekért.

Várnai Anikó és *Madas Balázs* Tudományos Diákkörös hallgatóknak a gyenge sav - gyenge lúg mérésekben nyújtott segítségükért.

Tokai Zsolt Tudományos Diákkörös hallgatónak a hibrid automata rendszerrel végzett méréseknél nyújtott segítségéért.

Gyórfi Ferencnek a gélcsíkos mérésekben nyújtott segítségét.

A Kémiai Fizika Tanszék valamennyi munkatársának a harmonikus környezet biztosításáért.

Menyasszonyomnak, aki időközben a feleségem lett és *Családomnak* az otthoni családi légkör biztosításáért.

Továbbá köszönettel tartozom az OTKA támogatásoknak (legutóbb a T-42708-as) valamint az ESF Reactor program támogatásának.

Kivonat

Doktoranduszi éveim során a kutatási munkámat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Kémiai Fizika Tanszékén végeztem. Legfontosabb kutatási eredményeimet 4 nemzetközi tudományos folyóiratban megjelent közleményben publikáltam.

Glutáraldehiddel keresztkötött poli(vinil-alkohol) (PVA) gélhengerek áramerősség - feszültség karakterisztikáját vizsgáltam, amelyet nemlineárisnak találtam. A nemlinearitás a gélben található fixált negatív töltések miatt létrejövő koncentrációs-polarizációval, valamint a gélhenger anód oldali határrétegében nagy térerősségek esetén kialakuló elektrokonvekcióval magyarázható. Ennek bizonyítására olyan készüléket terveztem, amellyel a gélen belüli és a gél körüli koncentrációk térbeli eloszlását tudtam mérni. Továbbá ezt alá tudtam támasztani félkvantitatív szimulációkkal is, amelyekkel reprodukálni lehetett a mért nemlineáris karakterisztikát, valamint a megfigyelt koncentrációs-polarizációs jelenségeket.

A koncentrációs polarizáció lecsökkentése céljából olyan készüléket terveztem, amelyben a géllal érintkező elektrolitoldatokat a gél közelében jól meg lehet keverni. Ezzel a készülékkel azonos koncentrációjú KCl oldatok között mért U-I karakterisztikák alapján meg tudtam határozni a gélben található disszociábilis fixált negatív töltések koncentrációját. Ugyanezen gél disszociábilis fixált töltésének koncentrációját egy másik módszerrel is meghatároztam, ahol a gél sav-bázis dióda elrendezésben volt alkalmazva. A két különböző fixált töltés koncentrációjának felhasználásával a fixált gyenge sav csoportok pK-ját (4,03) ki tudtam számítani, amely alátámasztotta, hogy a gélben fixált karboxilcsoportok találhatóak. Továbbá, méréseket végeztem egy olyan rendszerrel is, ahol azonos koncentrációjú KCl oldatok között mérve az aszimmetrikus keverés dióda jellegű viselkedést okoz.

Kidolgoztam az elektrolit diódák egy általánosabb elméletét, amely érvényes a gyenge sav - gyenge lúg rendszerekre is, és amelynek segítségével a záróirányú elektrolit diódák U-I karakterisztikáját valamint

az elektrolit diódák géljében kialakuló koncentráció-eloszlásokat lehet kiszámítani. Az elméletben a kvázi-elektroneutralitást, a kémiai reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetét, a gél 3 zónára oszthatóságát, valamint azt a feltételezést alkalmaztam, hogy a fixált töltésnek zónánként konstans a koncentrációja.

Az elektrolit diódák új elméletét numerikus modellszámításokkal ellenőriztem. Az analitikus és numerikus megoldások közötti eltérés a fixált töltésre feltételezett eloszlásból származik. Továbbá, gyenge sav - gyenge lúg típusú elektrolit dióda méréseket végeztem, amely adatok alapján a gélben található fixált töltések koncentrációját meghatároztam. Ezt az eredményt összehasonlítva az erős sav - erős lúg mérésekből számítható koncentrációval elmondható, hogy az erős lúgban a gél lassanként hidrolizál.

A gyenge elektrolitok bevezetésével lehetőség nyílt sokfajta új anyag kipróbálására is, amelyek alternatívaként szolgálhatnak a PVA helyett. Az egyik alternatíva lehet a félvezető és MEMS¹ technológiával készített, irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett, hőmérsékletérzékeny NIPA (N-izopropil-akrilamid) gélt tartalmazó chip, amelyet a mérés felgyorsítása érdekében vizsgáltam meg.

Egy új témakör, amellyel a doktoranduszi kutatómunkám során szintén behatóan foglalkoztam, az általunk hibrid automatának nevezett rendszer, amelyben a nemlineáris dinamika újfajta mérés technikai alkalmazását dolgoztam ki MEMS technológiával készített éghető gáz érzékelők felhasználásával.

¹Micro-Electro-Mechanical Systems, bővebben ld. a 9.2.1. fejezetben

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és rövid irodalmi összefoglalás	2
1.1. Kémiai szenzorok	2
1.2. Korábbi elektrolit dióda kutatások	4
1.3. Sav-bázis dióda kísérletek	6
1.4. A szennyezések hatása	7
1.4.1. Lúgba juttatott szennyezés	8
1.5. Sav-bázis tranzisztor	8
1.5.1. Sav-lúg-sav (sls) tranzisztor	9
1.5.2. Lúg-sav-lúg (lsl) tranzisztor	9
2. A koncentrációs-polarizáció kimutatása áramtól átfolyt PVA gél határfelületein és belsejében	10
2.1. Kísérleti berendezés	10
2.1.1. Vegyszerek	10
2.1.2. Géltrecept	11
2.1.3. A szög alakú gélhengerek elkészítése	11
2.1.4. A szög alakú gélek beillesztése a PVC korongon lévő lyukba	11
2.1.5. Géllemezek és -csíkok	12
2.1.6. A gélcsíokban kialakuló és a gélcső körüli potenciáeloszlás és vezetőképesség-változás mérésére szolgáló berendezés leírása	12
2.2. A „B” készülékkel végzett vezetőképesség-mérések a gélben és a gél körül	14
2.3. A relatív vezetőképesség változásai a polarizált gélben és a gél körül	15
2.3.1. Mindkét áramlás belül	16
2.3.2. Katódos áramlás kívül, anódos áramlás belül	16
2.3.3. Mindkét áramlás kívül	18
2.3.4. Mindkét áramlás belül (ismét)	18
2.4. Értékelés	19

3. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken	20
3.1. A gélhengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáinak mérésére szolgáló készülék leírása	20
3.2. A PVA gélhengerek áram-feszültség karakterisztikái különböző KCl oldatokban	22
3.3. Az eredmények értékelése	24
3.3.1. A modell	24
3.3.2. Szimulációs eredmények	25
3.3.3. A fixált negatív töltések kémiai jellegéről	28
3.4. Következtetések és megjegyzések	30
3.5. Összefoglalás	32
4. Fixált töltések kvantitatív meghatározása	34
4.1. Bevezető	34
4.1.1. A kutatás háttere	34
4.1.2. Céljaink	34
4.2. Kísérleti rész	35
4.2.1. A gélhengerek elkészítése	35
4.2.2. A gélhenger beillesztése a PVC korongba	35
4.2.3. A készülék	36
4.2.4. Az elektródok	37
4.2.5. A mérésadatgyűjtő program	38
4.2.6. A mérőcella kalibrációja. A parazita-feszültségesések számítása	38
4.2.7. A gélhengerek U-I karakterisztikájának mérése. A relaxációs idő és a kapilláris geometriája	41
4.3. Eredmények és értékelés	41
4.3.1. A PVA gélhenger és a kapilláris U-I karakterisztikája különböző KCl koncentrációjú oldatokban	41
4.3.2. A fixált töltés koncentrációjának számítása a mért U-I karakterisztikákból	42
4.3.3. A fixált töltés koncentrációjának számítása a sav-bázis dióda karakterisztikájából	43
5. Fixált savas csoportok pK értékének meghatározása	46
5.1. A két módszerrel mért fixált töltés koncentrációk közötti eltérés oka. A gélben az ionizálható csoportok pK értékének kiszámítása	46
5.2. Az analitikus közelítésekkel nyert eredmények összehasonlítása a numerikus modellszámítási eredményekkel	48

TARTALOMJEGYZÉK

6. Újfajta elektrolit diódák	50
6.1. Típusok	50
6.2. Aszimmetrikusan kevert határrétegekkel rendelkező elektrolit dióda. A keverés hatása az anódos és a katódos határrétegben	50
7. Gyenge sav - gyenge lúg diódák elmélete	54
7.1. Bevezető	54
7.2. Elmélet	55
7.2.1. Alapegyenletek	55
7.2.2. Aszimptotikus U-I karakterisztikák	56
7.3. Egy közelítő analitikus megoldás	57
7.3.1. Az analitikus megoldás levezetéséhez szükséges közelítések és egyszerűsítések	57
7.3.2. Az analitikus megoldás levezetése	59
7.3.3. Speciális esetek	62
7.4. Az analitikus formulákkal számított példák	62
7.5. Konklúzió	63
8. Gyenge sav - gyenge lúg diódák numerikus modellje és mérési eredményei	66
8.1. Bevezetés	66
8.2. Numerikus modellszámítások	67
8.2.1. A numerikus megoldás megtalálásához felhasznált módszerek	67
8.2.2. Az analitikus és numerikus megoldások eredményei és összehasonlítása	68
8.2.3. A kvázi-egyensúlyi és a kvázi-elektroneutralitási közelítésekből adódó hibák. Az optimális analitikus megoldás	71
8.2.3.1. A numerikus megoldás eltérése a kvázi-egyensúlytól	72
8.2.3.2. Eltérés a kvázi-elektroneutralitástól	72
8.2.4. Az U-I karakterisztika általános tulajdonságai azon rendszerekre, ahol a kvázi-egyensúlyi helyzet, illetve a kvázi-elektroneutralitás feltételek érvényesek	73
8.3. Kísérletek	74
8.3.1. Készülék	74
8.3.2. A gélhengerek elkészítése és beillesztésük a PVC korongba	74
8.3.3. Eredmények	74
8.3.4. A fixált anionkoncentráció számítása a kísérleti U-I karakterisztikából	76
8.4. Kitekintés	77

9. Egy irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben	78
9.1. Mérési elv és előzmények	79
9.2. A mérőeszköz	79
9.2.1. A MEMS technológia rövid ismertetése	80
9.3. Mérések a MEMS chippel	80
9.3.1. Mérési eredmények	81
9.4. Konklúzió	85
10. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez	86
10.1. Bevezetés	86
10.2. Az elv alkalmazása egy egyszerű (nem oszcillációs) rendszeren	87
10.3. Hibrid automata	87
10.4. Az elv alkalmazása egy gázszenzoron	88
10.5. A Logisztikus leképezésen alapuló mérőrendszer összeállítása	90
10.6. Mérések tiszta levegőben	92
10.7. Gázkeverék hővezető-képességének mérése	95
10.8. Éghető gáz koncentrációjának meghatározása	98
10.9. Értékelés	104
10.9.1. Távlatok	106
A PhD értekezés tézises összefoglalása	108
A Kiegészítések a 4. fejezethez	118
A.1. A parazita-ellenállás meghatározása	118
A.2. A vezetőképességek arányára vonatkozó kifejezés, α , levezetése	119
B Kiegészítések a 7. fejezethez	122
B.1. A lúgos zónában érvényes (7.1)-es és (7.2)-es képlet levezetése	122
B.2. A savas zónában érvényes (7.3)-as és (7.4)-es képlet levezetése	124
B.3. A koncentráció- és potenciálprofilok számítása az analitikus formulák alapján a lúgos és a savas zónákban	125
B.3.1. Az egyes zónák relatív hossza	125
B.3.2. A koncentrációprofil a lúgos zónában	125
B.3.3. A koncentrációprofil a savas zónában	126
B.3.4. A potenciálprofil a lúgos zónában	126
B.3.5. A potenciálprofil a savas zónában	127
B.4. Donnan egyensúly a folyadék-gél határfelületen	127

TARTALOMJEGYZÉK

C Kiegészítések a 10. fejezethez	130
C.1. A (10.19)-es összefüggés ellenőrzése	130
Irodalomjegyzék	138

TARTALOMJEGYZÉK

1. fejezet

Bevezetés és rövid irodalmi összefoglalás

1.1. Kémiai szenzorok

A szenzorok fontos szerepet töltenek be a környező világunk megismerésében, hiszen a környezet valamilyen egyedi jellemzőjét tudják érzékelni, amelyet azután számunkra értelmezhető információvá lehet alakítani. A környezet kémiai tulajdonságainak megismeréséhez kémiai szenzorokat alkalmaznak, amelyek IUPAC¹ definíciója:

kémiai szenzor egy olyan berendezés, amely egy adott mintáról nyerhető kémiai információt, ami a minta egyik komponensének koncentrációjától kezdve a minta összetételéig terjedhet, egy analitikailag felhasználható jellé alakít. Általában a kémiai szenzorok két alapegysége a kémiai (molekuláris) felismerőrendszer (receptor) és a vele sorba kötött fizikai-kémiai jelátvivő rendszer (Cammann és Turner után [Thévenot et al. (2001)]).

A kémiai szenzor tehát egy olyan eszköz, amely a kémiai információt analitikai jellé alakítja, azaz egy adott anyag mennyiségében bekövetkező változásra pl. az elektromos jel változásával reagál. Ennek segítségével tudjuk megismerni valamely rendszer speciális kémiai tulajdonságait. Alkalmazási területei nagyon szerteágazóak, az orvostudománytól kezdve (pl. glükóz, oxigén), a környezetvédelemben (pl. vízminőség), a kémiai folyamatok szabályozásában vagy akár a hadiiparban is (pl. bioterrorizmus elleni harc) megtalálhatóak.

A kémiai szenzorok fejlesztésének és kutatásának fő irányai [Tóth and Gyurcsányi (2002)]:

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry

1.1. Kémiai szenzorok

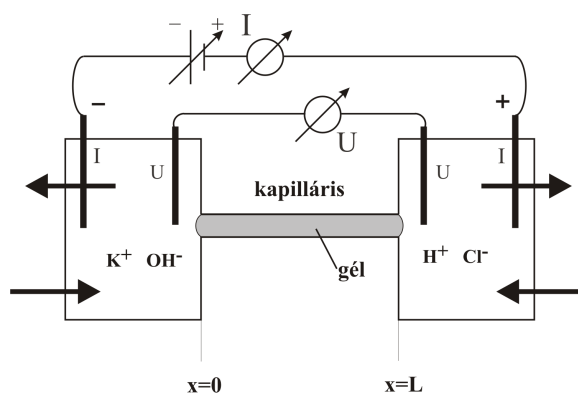
- az érzékelő rész szelektivitásának növelése,
- a szenzor érzékenységének növelése, valamint
- a szenzor méretének csökkentése.

A kémiai szenzorok egy új, kisebb csoportját alkotják a nemlineáris dinamikai mérési elvvel megvalósított érzékelési módok (pl. kvarckristály mikromérleg [Inzelt et al. (1993)], amelynél egy határciklusos oszcillációt tartanak fent egy szabályozókörrrel, és ezen oszcilláció frekvenciájából számítható a mérendő tömeg), amelyeknél mind az érzékenység mind a szelektivitás nagymértékben megnőtt [Tóth and Gyurcsányi (2002)]. Mivel a Kémiai Fizika Tanszéken most már több évtizede folynak nemlineáris dinamikai kutatások ezért jó kombinációnak tűnik kihasználni a nemlineáris dinamika érzékenységének előnyeit a kémiai szenzorok működésében. Továbbá a kémiai tudomány jó talaj a nemlineáris dinamikai kutatásokra, hiszen a kémiai környezetben már eleve megvannak vagy elég könnyen kialakíthatóak az egzotikus viselkedés feltételei [Noszticzius et al. (2005)]. A nemlineáris dinamika kémiai kutatásában különös figyelmet kaptak a reakció-diffúzió rendszerek, amelyeknél térbeli struktúrák is kialakulhatnak. A két legtöbbet kutatott ilyen rendszer a Turing-szerkezetek és a kémiai hullámok témaköre. Még komplexebb viselkedés jöhet létre, ha a reakció és diffúzió mellett még elektromos tér okozta ionos migráció is megengedett. Ebbe a csoportba tartozik az elektrolit diódák és tranzistorok vizsgálata, amellyel majd' egy évtizede foglalkoznak intenzíven a Tanszéken. Az elektrolit dióda egyes tulajdonságai azt mutatják, hogy érzékenyen tud reagálni a dióda ún. záróirányában bizonyos ionos komponensekre, amely felhasználható lehet egy ionérezékelő kialakításában, pl. egy ionkromatográfias elvre alapozva.

A kémiában a legelterjedtebb nemlineáris dinamikai rendszerek az oszcilláló kémiai reakciók. Ezek viszont nagyon specifikusak, csak néhány igen jól működő típusuk van, és komplexitásuk 4–5 kiindulási anyagból akár 45–50 kémiai reakcióra is kiterjedhet. Az ilyen komplex rendszerek egyik - a dinamikájából következő - tulajdonsága, hogy szintén nagyon érzékenyen tudnak reagálni (pl. a dinamikai viselkedés megváltozásával) bizonyos szennyezőanyagokra. Emiatt ezek is a kémiai szenzorok kategóriájába tartoznak, hiszen akár nyomnyi mennyiségű anyagot is képesek jelezni és kimutatni. Ezen érzékeny dinamikai viselkedés felhasználásával tettünk kísérletet arra, hogy megmutassuk a dinamikai elv alkalmazásának lehetőségét egy olyan rendszer esetében, ahol az egzotikus viselkedést egy instabil szabályozókörről hozza létre, de a dinamikai viselkedést a rendszer egy mérendő paramétere is befolyásolja. Így a dinamikai elv olyan rendszerekre is alkalmazható, melyek önmagukban nem mutatnak egzotikus viselkedést.

1.2. Korábbi elektrolit dióda kutatások

A Kémiai Fizika tanszéken az 1970-es években kezdtek el foglalkozni egy olyan egyensúlytól távoli (pontosabban az egyensúlytól tartósan távol tartott) rendszerrel, amelynek lényege a következő: két oldattér közé, a folyadék áramlását meggátoló vékony kapilláris vagy membrán, későbbiekben gél, van elhelyezve, és a két oldattérbe merülő munkaelektrodokkal elektromos potenciálkülönbséget hoznak létre. Az így létrehozott rendszerben az áram-feszültség karakterisztikát, illetve annak alakulását vizsgálták a rendszeren végzett különböző változtatások hatására [Hegedűs et al. (1995, 1996, 1998, 1999); Kirschner et al. (2000); Merkin et al. (2000); Noszticzius and Schubert (1973); Schubert and Noszticzius (1977)]. A legegyszerűbb sav-bázis dióda a következőképpen írható le [Hegedűs et al. (1995, 1996); Kirschner et al. (2000)]: A két oldatteret (KOH és HCl) a rövid kapillárisba illesztett gél köti össze. Az áramot szállító elektrodok I-vel, a feszültségmérő elektrodok U-val jelölve. Az egyik oldat legyen például 0,1 M KOH, a másik oldat pedig 0,1 M HCl, és ezen oldattereket kapcsolja össze egy kapilláris, vagy kapillárisrendszer, amelyben a folyadék áramlása elhanyagolható (ld. 1.1. ábra). Ezt például egy hidrogéllal lehet megvalósítani, ahol a gél polimer-



1.1. ábra. A sav-bázis dióda mérési elrendezésének vázlatos képe. A két oldatteret (KOH és HCl) a rövid kapillárisba illesztett gél köti össze. Az áramot szállító elektrodok a géltől távolabb, a feszültségmérő elektrodok pedig a gél közelében vannak elhelyezve.

hálója megakadályozza az áramlást, ugyanakkor a gélben a kémiai reakció és a diffúzió gyakorlatilag akadálytalanul zajlik. Ezen rendszer áramerősség-feszültség karakterisztikája dióda jellegű lesz, azaz az átfolyó áram függeni fog a kapillárison eső feszültség irányától. Ez a következőkkel magyarázható:

1.2. Korábbi elektrolit dióda kutatások

- a. A KOH-ban lévő munkaelektrodra pozitívabb (+), a HCl-ban lévő munkaelektrodra pedig negatívabb potenciált (–) adva a következők játszódnak le: a KOH oldatból a OH^- ionok a KOH oldatba merülő elektród (+) felé, a K^+ ionok pedig a HCl oldatba merülő elektród (–) felé vándorolnak; a HCl oldatból a H^+ ionok a HCl oldatba merülő elektród felé (–), a Cl^- ionok pedig a KOH oldatba merülő elektród (+) felé vándorolnak. Belátható, hogy ilyenkor a stacionárius állapotot elérve, a gél zömében jól vezető 0,1 M KCl oldat alakul ki. Az átfolyó áram erősségét a gélben kialakult állandó koncentrációjú KCl oldat határozza meg, amely áramerősség ezáltal lineáris függvénye lesz a feszültségnek, mivel vezetőképessége gyakorlatilag nem változik a feszültség függvényében. Ezt az elrendezést nevezzük a sav-bázis dióda nyitóirányának.
- b. Fordított esetben, amikor a KOH-ba merülő munkaelektrodra negatívabb (–), a HCl-be merülő munkaelektrodra pedig pozitívabb (+) potenciált adunk a következő folyamatok zajlanak le: a KOH oldatból a OH^- ionok a HCl oldatba merülő elektród (+) felé, míg a K^+ ionok a KOH oldatba merülő elektród (–) felé vándorolnak; a HCl oldatból a H^+ ionok a KOH oldatba merülő elektród felé (–), a Cl^- ionok pedig a HCl oldatba merülő elektród (+) felé vándorolnak. Elérve a stacionárius állapotot a kapillárisban lévő gél 3 részre osztható fel: egy rövidebb lúgos- és egy hosszabb savas zónára, valamint középen egy rövid, ionokban szegény „zárórétegre”. Noszticzius és Schubert, valamint Hegedűs et al. feltételezése szerint ilyenkor a zárórétegben az ionok többségének rekombinációja folytán csupán a víz ionszorzatának gyökével megegyező mennyiségben (10^{-7} M) maradnak hidroxid- ill. oxóniumionok, így a zárórétegen esik a feszültség zöme, annak nagy ellenállása miatt. Továbbá azt is feltételezték, hogy a rekombináció a semleges zóna két szélén elhelyezkedő, elhanyagolható hosszúságú zónákban zajlik le. Ezt nevezzük a dióda záróirányú kapcsolásának. (Az elektródokon zajló elektródreakciókat nem vizsgáljuk, mivel nincsenek kapcsolatban a gélben létrejövő folyamatokkal.)

(Mint később kiderült, egy olyan hipotetikus diódában, ahol nincsenek fixált töltések az elektromos tér és ennek következtében a hidrogén- és hidroxidionok árama olyan lenne, hogy a vízionszorzatnak megfelelő egyensúly nem állna be. A valóságban viszont a fixált ionok (általában anionok) játszanak döntő szerepet a sav-bázis határretegben - erről később lesz szó - és ezért ilyen extrém térerőségekkel nem kell számolnunk.)

1.3. Sav-bázis dióda kísérletek

Az elektrolit dióda elméleti modelljének megfelelő első kísérleti összeállítás az eredeti szerzők nevéhez fűződik (Noszticzius Zoltán és Schubert András) 1977-ből: a kísérletekben az elméleti kapillárist többféle kapilláriszerű (membránnal lezárt üvegkapilláris, szűrőpapírtekeres, azbesztszál) és membránszerű (cellux, ill. celofán membrán) eszközzel helyettesítették [Noszticzius and Schubert (1973); Schubert and Noszticzius (1977)]. A mérési eredmények minőségileg jól visszaadták a modell által jósolt karakterisztikákat, de reprodukálhatóságuk rossz volt. Végeztek olyan kísérletet is, ahol záróirányban a kapilláris szerepét betöltő hosszú szűrőpapírtekeres egyes szakaszain mérték a potenciálesést, bizonyítva ezzel a rekombinációs zóna létezését. A 90-es évek elején vetődött fel a gondolat, hogy a reakciókinetika és a nemlineáris dinamika számos területén sikerrel alkalmazott gélreaktorok hatására gélmembránnal helyettesítsék a sav-bázis dióda kapillárisait. Itt a gélnek az a szerepe, hogy a mechanikai konvekciót megakadályozza, miközben a diffúzió és az ionmigráció zavartalanul végbemehet. Az említett gélben végzett reakciók többségénél a gél anyaga passzív közegként viselkedik [Hegedűs et al. (1996); Kshirsagar et al. (1991); Lázár et al. (1995); Lee et al. (1994); Noszticzius et al. (1987a, 1992); Ouyang and Swinney (1991)], néha azonban a gél, vagy annak valamely komponense aktívan közreműködik a jelenségek alakulásában is [Castets et al. (1990); Hegedűs et al. (1996); Kárpáti-Smidróczki et al. (1995); Lee et al. (1992); Lengyel and Epstein (1991); Watzl and Münster (1995)]. Az újrarendezett vizsgálatok kezdetben poliakrilamid alapú géleken folytak, azonban ezek hátránya, hogy lúgos közegben hidrolizálnak, így a mérési körülmények között sem voltak stabilak, ami természetesen kihatással volt az eredmények reprodukálhatóságára, ill. a keletkező savas csoportok jelentősen növelték a gélalapú sav-bázis dióda záróirányú meredekségét [Hegedűs et al. (1996)]. Ezután tértek át az ugyancsak széles körben elterjedt glutáraldehiddel keresztkötött poli(vinilalkohol) (PVA) alapú gélek alkalmazására. E géltípus előnye, hogy savaknak és lúgoknak rövid távon jól ellenáll, ezek alapján tehát feltételezhető volt, hogy a PVA géleken mért dióda karakterisztikák az ideálshoz fognak közelíteni. Az elvégzett mérések alapján ez nem állt fenn, de a mérések reprodukálhatósága sokat javult. Tovább javított a reprodukálhatóságon a szilika aerogélek (Cab-O-Sil, Wacker HDK) alkalmazása, amelyek, a gélesedés előtt a PVA-hoz adagolva, másodrendű kötések hoznak létre a gélmátrixszal, ezáltal javítva annak mechanikai tulajdonságait [Hegedűs et al. (1996)]. A kísérleteknél a gél háromféle geometriai elrendezése került kipróbálásra: a gélgyűrű (téglalap keresztmetszetű, planáris gélelemezről kivágva, amely a henger alakú belső és az azt körülvevő külső oldatteret választja el egymástól), a gélcső (amely egy tefloncső külső oldalán köt meg, és a tefloncsövön vágott kis lyuk révén alakul ki a vezetés a csőben áramló belső, és a gélcsövön kívül található külső oldattér között) és a gélhenger [Hegedűs

1.4. A sószennyezések hatása

et al. (1996)]. Az első két elrendezés közül a gélcső bizonyult valamivel megbízhatóbbnak, de mindkét konfigurációnál különböző problémák merültek fel a gél méretétől függően: kisebb keresztmetszetű géleknél a fellépő térfogatváltozások okozta nagy szórás, vastag géleknél pedig a mérés nagy időállandója (amely a kapilláris hosszának négyzetével fordítva arányos), illetve valamennyi esetben a nagy keresztmetszetű gélek megfelelő polarizációjához szükséges nagy áramerősség okozták a problémát [Hegedűs et al. (1996)]. Standard elrendezéssel a geometriailag hasonló savas és lúgos oldatteret elválasztó (teflon, PVC vagy plexi) szigetelőlemezen fúrt lyukba megfelelő módon beillesztett, és így a két oldattér között az átvezetést egyedül lehetővé tevő gélhengeren alapuló konfiguráció vált (3.1. ábra). A gél készítési és beillesztési módjából adódóan az oldatokba lógó része duzzadtabb, így ez az összeállítás jó „tömítést” és stabil pozíciót ad. A membránba fúrt lyukba illesztett gélhengeren végzett polarizációs méréseknél a többi konstrukciótól eltérően jól reprodukálható mérési eredményeket tapasztaltak: az eltérés a különböző géleken és teflonmembránokon mért áramok között általában kisebb volt, mint 20%; az egy gélen egymást követő napokon mért áramok között pedig 10% alatt maradt. A jobb reprodukálhatóság a rögzített gél stabil pozíciójának köszönhető (ld. 3.1. ábra a) része). A gél viszonylag kis keresztmetszete ($0,09 \text{ mm}^2$) szintén előnyös, mivel a polarizációhoz kisebb áram is elegendő volt [Hegedűs et al. (1996); Kirschner (1997)].

1.4. A sószennyezések hatása

Az előzőekben a „tisztá” sav-bázis dióda mérésekről volt szó, azaz a gél egyik oldalán csak KOH-t, a másik oldalán pedig csak HCl-t áramoltattak. A sószennyezéses mérések során olyan körülmények között vizsgálták a sav-bázis diódát, illetve annak áramerősség-feszültség karakterisztikáját, hogy a lúgos vagy a savas oldalhoz adtak változtatható koncentrációjú sókat (KCl-ot). A sószennyezéses kísérletek matematikai modellezéséhez ekkor már figyelembe vették a gélben lévő fixált negatív töltéseket is. Ilyen változtatások mellett vizsgálva a dióda karakterisztikáját, nyitóirányban minőségi változás nem történik, hiszen a gélben jelen levő KCl koncentrációja nő csupán meg a szennyezett oldalon, ezáltal megnő a vezetőképessége és megnő a karakterisztika nyitóirányú meredeksége. Annál érdekesebb viszont a záróirányú eset, amikor is analitikusan is kimutatható [Kirschner et al. (1998)], hogy létezik egy kritikus sókoncentráció, amely alatt még értelmezhető a lúgos, rekombinációs és savas zóna, de a rekombinációs zóna vezetése megnő a sószennyezés miatt, a kritikus koncentráció fölött viszont a rekombináció a savas és a lúgos tartomány határán történik, ez utóbbi eset analógiába hozható a félvezető dióda letörésével.

1.4.1. Lúgba juttatott sószennyezés

A sószennyezés kísérletek során többféle módon vizsgálták a különböző sókoncentrációk hatását. Egyik módszer volt, hogy egyazon gélen a lúgba juttatott különböző KCl koncentrációkkal egymás után végigmérték az áram-feszültség karakterisztikákat. Második módszer pedig, hogy egy adott, és állandóan tartott záróirányú feszültségnél (pl. -2 V-nál) különböző KCl koncentrációkat alkalmaztak a KOH-hoz keverve, minden mérés előtt kiürítve az oldatteret, hogy a visszakeveredés ne okozzon zavart. Ezen mérések célja az volt, hogy megvizsgálják, vajon a kritikus sókoncentráció elérése és átlépése bistabilitáson keresztül valósul-e meg. $0,04$ M körüli értéknél (ami az elmélet alapján a kritikus sókoncentráció körüli érték) egy inflexiós pont figyelhető meg (ld. [Hegedűs et al. (1999)] 4. ábra), hiszterézist azonban nem tapasztaltak. Ezek alapján, a lúgba juttatott sószennyezési kísérletek nem utaltak bistabil viselkedésre. A savoldali sószennyezés hatására azonban, a dióda bistabilitást mutat, még hozzá meglehetősen széles bistabil koncentrációtartománnyal. Tehát, bár a sav-bázis dióda mind a lúgba, mind a savba juttatott sószennyezésre egyaránt nemlineárisan válaszol, mégis ezen nemlinearitások természete meglehetősen különbözik a két esetben, hiszen a bistabilitás csak a savoldali sószennyezés esetén jelentkezett. Elméletileg is alátámaszthatók a rendszer nemlineáris válaszai a sószennyezésekre, viszont a megfigyelt bistabilitást eddig nem tudták az elmélet alapján előrejelezni [Hegedűs et al. (1999)]. Ezen nem várt viselkedés megértéséhez a géllal további vizsgálatokat kellett végezni. Úgy gondoljuk, hogy a gélben a fixált ionos csoportok jelenléte, illetve azok valamely tulajdonságának mélyebb ismerete esetleg a bistabil viselkedés magyarázatául szolgálhat.

1.5. Sav-bázis tranzisztor

Kutatócsoportunk a sav-bázis diódából, a félvezető tranzisztorok analógiájára, tehát gyakorlatilag két sav-bázis diódából, tranzisztort fejlesztett ki [Hegedűs et al. (1998)]. A tranzisztort, a pnp ill. npn rendszerű félvezető tranzisztorok analógiájára, sav-lúg-sav (sls) elrendezésben, vagy lúg-sav-lúg (lsl) elrendezésben működtethetjük. A tranzisztor hozható olyan kapcsolásba, hogy a két összekapcsolt diódát lehet párhuzamosan is vizsgálni, és karakterisztikáikat ezzel a módszerrel is ki lehet mérni [Hegedűs et al. (1998)]. Érdekesebb azonban a tranzisztort olyan kapcsolásban alkalmazni, amely külön a diódákon nem valósítható meg, ez a tranzisztor ún. aktív módusa, ahol a tranzisztor erősítésre képes a két dióda kölcsönhatása miatt.

1.5.1. Sav-lúg-sav (sls) tranzisztor

Az sls tranzisztor aktív módban erősítésre képes, a kifejlesztett elektrolit tranzisztor erősítési tényezője 4–5 körüli. (Összehasonlításként megemlítjük, hogy a félvezető tranzisztoroknál ez az erősítés akár 1000 is lehet.) A tranzisztor tulajdonképpen egy olyan komplex rendszerként viselkedik, amely az emitter-bázis feszültség formájában kapott elektromos jelet az első diódában kémiai jellé (növekvő sókoncentráció a bázisban), majd a másodikban ezt a kémiai jelet a megnövekedett kollektoráram formájában (, amit a bázis sószennyezése okoz) ismét elektromos jellé képes alakítani.

1.5.2. Lúg-sav-lúg (lsl) tranzisztor

Az lsl tranzisztor esetén, az sls tranzisztor (az 1.5.1. fejezet) elrendezésében a sav és lúgoldatok meg vannak cserélve. Mint azt korábban (az 1.4.1. fejezetben) összefoglaltam, a savoldatba juttatott sószennyezésre a sav-bázis dióda másképpen reagál (bistabilitással), mint amikor a szennyező ionokat a KOH oldatba juttatjuk, így várható, hogy az lsl típusú tranzisztorok másfajta tranzisztorkarakterisztikát mutatnak, mint az sls típusúak. Az sls tranzisztorral felvett bázis kapcsolású karakterisztikát (ld. [Hegedűs et al. (1999)] 2. ábra) megpróbálva felvenni az lsl típusú tranzisztorral, azt tapasztalták, hogy az emitter-bázis feszültség növelésével a publikált kollektoráram-idő diagramoknak megfelelő módon, először gerjeszthetővé válik a rendszer, majd nagyobb feszültségek esetén komplex oszcillációk indulnak meg [Hegedűs et al. (1998)].

Ezen komplex oszcillációk mögött is bistabil viselkedést tételeztek fel. A rendszer két stabil állapotát úgy lehetett bizonyítani, hogy az lsl típusú tranzisztor savoldatában KCl sószennyezést alkalmaztak. Ugyanis, ha a bázisbeli sókoncentráció már eleve a kritikus érték közelében van, akkor már kis külső hatás is elegendőnek bizonyulhat az állapot átbillentéséhez, tehát hiszterézist eredményez, amit kísérletileg sikerült is igazolni [Hegedűs et al. (1998, 1999)].

A sav-bázis dióda savoldali sószennyezésre adott bistabil válaszából elméletileg is következik az lsl tranzisztor oszcillációs viselkedése, ami a gyakorlatban is jól látható volt. Ezek alapján a bistabilitás okát megtalálva mind a sav-bázis dióda, mind a tranzisztor viselkedése tekintetében a modell és a mérési eredmények között teljes összhang lenne kialakítható. A kutatásunk akkori fázisában úgy gondoltuk, hogy a bistabil viselkedés nagy mértékben összefüggésben lehet a gélben lévő, eddig még közelebbről meg nem határozott fixált töltésekkel.

2. fejezet

A koncentrációs-polarizáció kimutatása áramtól átfolyt PVA gél határfelületein és belsejében

A Tanszéken folyó sav-bázis dióda kutatásokba akkor kapcsolódtam be, amikor a gélben levő fixált töltések mibenlétével és tulajdonságaival kapcsolatos vizsgálatok kezdődtek. Feladatomban az volt, hogy vizsgáljam meg a gélben lévő fixált töltések tulajdonságait, illetve az U-I karakterisztikára gyakorolt hatásukat. Az elvégzett méréseim alapján megmutattam, hogy az elektrolit diódákban alkalmazott PVA (glutáraldehiddel térhálósított poli(vinil-alkohol)) hidrogélekben negatív fixált ionos csoportok vannak [Iván et al. (2002)].

2.1. Kísérleti berendezés

E célból egy olyan kísérleti berendezést építettem (2.1. ábra), amelyben egy vizes elektrolitba helyezett géllapocskán elektromos áram volt átvezethető. A géllapocskában (5 mm-enként) és környezetében (1 cm-enként) elhelyezett áramkulcsok és elektródok segítségével lehetőség nyílt az áram által generált koncentrációs polarizációt zónákra bontva tanulmányozni mind a gélben, mind annak az anód illetve a katód felé tekintő határrétegében.

2.1.1. Vegyszerek

További tisztítás nélkül poli(vinil-alkohol)-t (névleges móltömege 15000, Fluka) és glutáraldehidet (25 %-os vizes oldat, Reanal) használtam. Az alkalmazott

2.1. Kísérleti berendezés

elektrolitoldatot kristályos KCl-ből (Reanal) hígítottam. A gélesedés katalizálásához használt 5 M-os HCl oldatot cc. HCl-ből (Fluka) állítottam elő.

2.1.2. Gélrecept

5 g poli(vinil-alkohol) oldatot (30 m/m %) buborékmentesítettem, majd 1 ml glutáraldehid oldatot (2 m/m %) és 1 ml desztillált vizet adtam hozzá. A keveréket, egy üvegrúddal óvatosan keverve (hogy a buborékképződést elkerüljem), homogenizáltam. Végül 0,5 ml 5 M-os HCl-t adtam hozzá folytonos keverés közben. Mivel a keverék gélesedése meglehetősen gyors (az elkészítés után körülbelül 2-3 percig lehet folyadékként kezelni szobahőmérsékleten), ezért azt azonnal gélhengerek (az „A” készülékkel (3.1. ábra) végzett mérésekhez), illetve géllemezek (a „B” készülékkel (2.1. ábra) végzett mérésekhez) készítésére használtam fel.

2.1.3. A szög alakú gélhengerek elkészítése

Két különböző méretű szilikoncsőből egy „láncot” készítettem a következő módon: a vastagabb csövet (belső átmérője 2 mm, külső átmérője 3 mm) 20 mm hosszú darabokra, a vékonyabb csövet pedig (belső átmérője 1,4 mm, külső átmérője 2 mm) 40 mm hosszú darabokra vágtam. A vékonyabbat körülbelül 5 mm mélységben belecsúsztattam a vastagabba. Egy „lánchoz” 5-5 cső lett így módon, felváltva, egymásba illesztve. A frissen elkészített folyékony gélkeverékből néhány ml-t egy 5 ml-s műanyagfecskendőbe töltöttem, amelyből előzőleg a dugattyút eltávolítottam. A dugattyút visszatéve és a „láncot” a fecskendőhöz csatlakoztatva, a gélkeveréket a szilikoncsőláncba juttattam. 30 perc elteltével a szilikoncsőláncot darabokra vágtam egy pengével, a benne lévő, elkészült géllal együtt úgy, hogy a vágásokat a vastag és a vékony csövek közepén ejtettem. Ezután az így kapott darabokat *n*-hexánba áztattam, amiben a szilikoncsövek jelentősen megduzzadtak. 1-2 percnyi óvatos kevergetés után a vastag és a vékony szilikoncsövek elváltak egymástól és a szög alakú gélhengerek kicsúsztak belőlük. Ezután a szabad géldarabokat kivettem a szerves oldószerből és desztillált vízzel mostam, majd abban tároltam.

2.1.4. A szög alakú gélek beillesztése a PVC korongon lévő lyukba

A mérések előtt a kísérleteinkben vizsgált géleket egy mintatartó PVC korongba illesztettük. Az „A” készülékben (lásd 3.1. ábra) a korong elválasztófalaként szerepelt, amely az anódos és a katódos oldalt választotta el egymástól. A PVC korong középpontjába egy 0,8 mm átmérőjű és 3,2 mm hosszú lyukat fúrtunk.

2. fejezet. A koncentrációs-polarizáció kimutatása áramtól átfolyt PVA gél határfelületein és belsejében

Egy vékony „ujjat” (lásd 3.1. ábra b) része) csatoltunk a koronghoz (2 mm-re a korongtól, 0,9 mm-s furatátmérővel), hogy a szög alakú gél fejét megtartsa. Ahhoz, hogy az 1,2 mm átmérőjű gélt bele tudjuk rakni ezekbe a furatokba, a gélt először össze kellett zsugorítanunk. Ezt úgy értük el, hogy szobalevegőn, egy éjszakán át száradni hagytuk a laboratóriumban egy négyzet keresztmetszetű Teflon[®] csatornában. A csatorna megakadályozta a szög alakú gél túlzott meghajlását, ami a beillesztésnél gondot jelentett volna. A szárítás után a gélt behelyeztük először az „ujj” majd utána a korong furatába. Ezután a PVC korongot az „ujjal” és a géllal együtt desztillált vízbe raktuk, ahol a gél megduzzadva teljesen eltömte a furatokat. Mindezek után a PVC korongot desztillált vízben tároltuk.

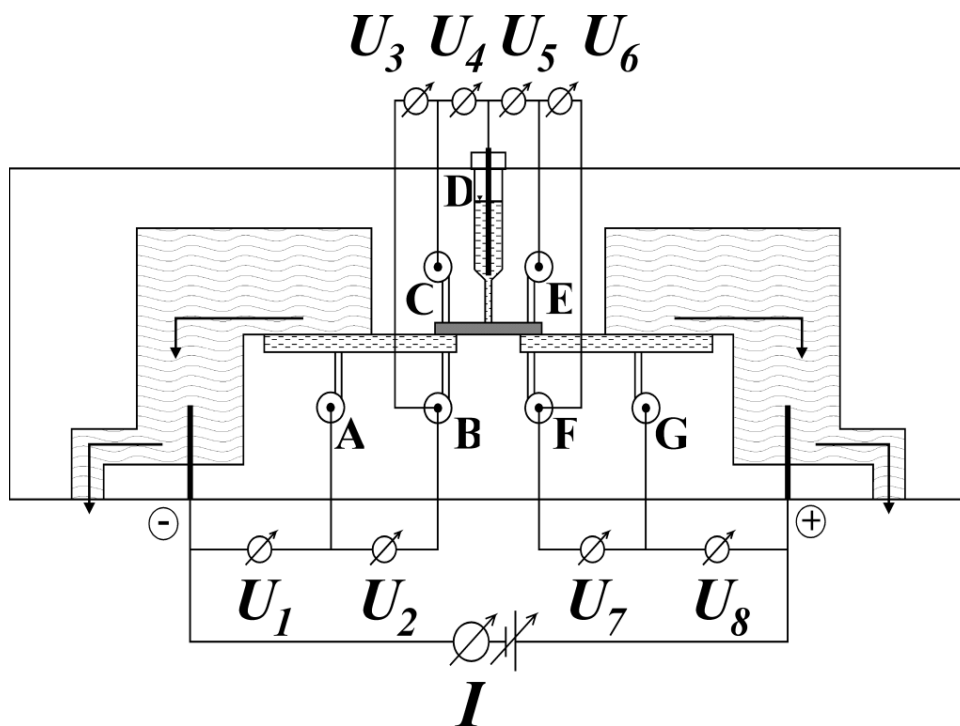
2.1.5. Géllemezek és -csíkok

Egy 1,2 mm vastag műanyagkeretet egy vékony műanyagfóliával vagy celofánnal fedett plexiüveglapra helyeztem. A keret és a plexiüveg a gélhez készített öntőforma oldalfalaként és aljaként szolgált. A frissen elkészített keveréket a formába öntöttem és egy másik plexiüveglappal fedtem le. Hasonlóképpen, a fedőlapot is celofán vagy műanyag fólia borította. Fél óra eltelté után a két plexilapot eltávolítottam, majd ezután a celofánfóliákat óvatosan leválasztottam a gél felszínéről és a keretről, jobbra víz alatt, hogy elkerüljem a gél elszakadását. Az így elkészült géllemezek még a kerethez voltak tapadva, ahonnan pengével vágtam ki azokat. A lemezeket (kb. 1,2 mm × 30 mm × 40 mm) desztillált vízzel mostam, majd 10⁻³ M-os KCl oldatban tároltam. A „B” készülékhez (lásd 2.1 ábra) szükséges, kisebb méretű gélcsíkokat (rendre 1,2 mm × 6 mm × 10 mm), ezekből a lemezekből vágtam ki.

2.1.6. A gélcsíkban kialakuló és a gélcsík körüli potenciáloszlás és vezetőképesség-változás mérésére szolgáló berendezés leírása

A 2.1. ábrán látható a „B” készülék fontosabb részeinek sematikus képe. A kísérleteket egy 1,2 mm × 6 mm × 12 mm-s gélcsíkkal végeztük. Ezt a gélcsíkot a készülék közepébe helyeztük, 2 plexitömb közé, egy 1 mm × 6 mm × 12 mm-s horonyba. Mivel a horony 0,2 mm-rel vékonyabb volt, mint a gélcsík, a két plexitömb összenyomása után a gél egy zárat képezett: meggátolta a folyadékáramlást a készülék bal (katódos) és jobb (anódos) oldala között. Ugyanazon elektrolitot (10⁻³ M-os KCl) áramoltattuk mindkét oldalon azonos térfogatárammal (0,4 ml/perc) egy kétcsatornás perisztaltikus pumpa segítségével. A készülék mindkét oldalán két alternatív bemeneten keresztül volt lehetséges a KCl-beáramlás.

2.1. Kísérleti berendezés



2.1. ábra. A „B” készülék vázlatos metszeti ábrája. A gélcík (vékony szürke téglalapként jelölve az ábra közepén) a berendezés közepén helyezkedik el. A gél két üvegfátyolréteget (szaggatott vonallal kitöltött hosszú és vékony téglalapok) köt össze. Az elektromos áram az anódtól (függőleges vastag vonal, jobboldalán egy + jellel) a katódig (függőleges vastag vonal, baloldalon egy – jellel) a következő ionvezetőkön halad át: jobboldali nedves vattaréteg (hullámos vonallal jelölve), jobboldali üvegfátyolréteg, gélcík, baloldali üvegfátyolréteg, baloldali nedves vattaréteg. Az elektrolitáramok irányát a nyilak jelzik. Két alternatív bevezetési hely van mindkét oldalon: pl. baloldalon vagy az A elektród üregén át („katódos áramlás kívül”) vagy a B-n át („katódos áramlás belül”). A mérőelektródokat nyomtatott nagybetűkkel jelöltük A-tól G-ig. Ahhoz, hogy a polarizáló áram útján végig megmérhessük a potenciáeloszlást, ezeket az elektródokat az áram útjához csatlakoztattuk az elektrolittal töltött, függőleges furatok segítségével (ún. Haber - Luggin kapillárisok). A nyolc jelképes feszültségmérő ($U_1 - U_8$) a multiméter nyolc csatornáját jelzi.

2. fejezet. A koncentrációs-polarizáció kimutatása áramtól átfolyt PVA gél határfelületein és belsejében

Az egyik bemenetpár a gélhez közel, a másik pár a géltől távol volt kialakítva. Így a gélhez közeli, nem kevert, stagnáló határreteg meglehetősen vékony az első esetben, míg a második esetben vastag. A gélnek kialakított horony a készülék felső plexitömbjébe volt belemarva. Az alsó tömbben két további horony volt ($1,5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$), amelyeket üvegfátyollal töltöttünk meg. Az üvegfátyol szerkezete olyan, hogy a folyadékáramlást megengedi, viszont csökkenti a visszakeveredést. Az elektrolittal átitatott vattát is hasonló okokból alkalmaztuk: az állandó elektrolitáramlás a vattán át megakadályozza bármilyen, az anódnál keletkező savnak vagy a katódnál keletkező bázisnak a visszajutását. Anódként és katódként nikkelt alkalmaztunk, hogy a korróziós problémákat minimalizáljuk. A rendszerben a különböző helyeken való potenciálméréshez vékony lyukakat (Haber-Luggin kapillárisokat, $0,8 \text{ mm}$ átmérővel) fúrtunk a plexitömbbe, hogy a feszültségérzékelő Ag/AgCl elektródok üregei és a mérni kívánt pontok között megteremtjük a kapcsolatot. Így a potenciált tulajdonképpen ezen Haber-Luggin kapillárisok szájánál mértük. Ekképpen a mérőelektródokat a polarizáló áram útján kívülre helyeztük el úgy, hogy az áram ne befolyásolja őket. A függőleges elektród, „D”, esetén az elektródüreg egy metszete látható. (Gyakorlati okokból a többi elektródüreg vízszintes.) Az összes üreget frissen feltöltöttük 10^{-3} M -os KCl oldattal minden mérés előtt. A buborékképződés kiküszöbölése és a jó elektromos vezetés fenntartása érdekében a Luggin kapillárisokat kereskedelemben kapható poliészter cérnából sodort szálakkal tömtük ki, amelyet a 10^{-3} M -os KCl oldat teljesen átitatott.

2.2. A „B” készülékkel végzett vezetőképesség-mérések a gélben és a gél körül

Az [üvegfátyol]-[gélcsík]-[üvegfátyol] összeállítás hat különböző zónájában mértük a vezetőképesség értékeit, ezen zónák koncentrációs-polarizációs jelenségeinek megfigyelése érdekében. Két szomszédos mérőelektród érintkezési pontjai (a Luggin kapillárisok szájai) közötti tartomány jelent egy zónát. A módszert arra a feltevésre alapoztuk, hogy a vezetőképességben történt növekedés vagy csökkenés egy adott zónában az ott bekövetkezett sókoncentráció növekedésével vagy csökkenésével arányos. (Azt tételeztük fel, hogy a polarizációs jelenségek nincsenek hatással sem a gélben lévő fixált töltések koncentrációjára, sem a víz disszociációjára.) Így nem az egyes zónák abszolút vezetőképessége az, ami számunkra érdekes, hanem azoknak a polarizáló áram hatására végbement relatív változásai. A polarizáció nélküli vezetőképesség-adatokat, amelyeket a relatív vezetőképességek referenciaállapotaként használtunk fel, a következő módon nyertük. Miután összeállítottuk a készüléket, annak mindkét, anódos és katódos, oldalán a szokásos

2.3. A relatív vezetőképesség változásai a polarizált gélben és a gél körül

elektrolitáramot alkalmaztuk belül áramoltatva (a gélcsíkhöz közelebbi elektrolit bemenetnél). Elsőként kis pozitív mérőáramot (körülbelül 15 mA 4 V-nyi feszültséggel az anód és a katód között), majd azonos nagyságú kis negatív mérőáramot kapcsoltunk rá. Ezeket a mérőáramokat a mérés során csak körülbelül 1 percig alkalmaztuk. Az egyes zónák vezetőképességét úgy számítottuk, hogy az átfolyó áramot elosztottuk az adott zónán eső feszültséggel. Az egyes feszültségeséseket az Ag/AgCl elektródok zérus áramnál mért aszimmetriafeszültségeivel korrigáltuk. A végső, számított vezetőképesség értéket a pozitív és negatív áramokkal nyert vezetőképesség értékek átlagaként nyertük. Az adatok leolvasását 15 percenként végeztünk. Ezeket az előzetes vezetőképesség-méréseket egy óráig folytattuk a tényleges kísérletek előtt, és az utolsó értékeket fogadtuk el referenciaértékként. A polarizációs mérések során az egyes zónák aktuális vezetőképességét magának a polarizációs áramnak a felhasználásával határoztuk meg, ami általában 500-600 mA volt az anód és a katód között létesített 130 V-os feszültségkülönbség mellett. Miután a polarizációs áramot lekapcsoltuk, a megmaradt koncentrációs-polarizáció fokozatos csökkenését a kis mérőáramos mérésekkel követtük. Két adott elektród közötti feszültséget zónánként, az előbbieken említett, Keithley 2000 többcsatornás digitális feszültségmérővel mértük. Mivel a feszültségmérő bemeneti ellenállása a 10 V-os méréshatáron belül volt csak megfelelően nagy, ezért a nagyobb feszültségeket egy nagyellenállású (1 G Ω -os) feszültségosztó ellenállás beiktatásával mértük. A készüléken eső teljes feszültséget és az átfolyó áramot Texas Instruments Komex és Metex digitális multiméterekkel mértük.

2.3. A relatív vezetőképesség változásai a polarizált gélben és a gél körül

A „B” készülékben a következő hat helyen mértük a vezetőképességeket: a gélhez kapcsolódó két üvegfátyol-csatornában (2.2. ábra a) része), a két folyadék-gél határátmeneti régióban (2.2. ábra b) része) és a gélcső két felében (2.2. ábra c) része). Ismert, hogy a koncentrációs-polarizációs jelenségek stagnáló határrétegben alakulnak ki, ilyen határrétegek kísérletsorozatunkban a gél-folyadék határátmenetekenél találhatók. A „B” készülékben lehetőség van arra, hogy a határrétegek vastagságát változtassuk, azáltal, hogy az elektrolitáramlást két szélsőséges helyzet között változtatjuk, ezáltal vizsgálni tudjuk a határrétegek szerepét. Egyik helyzetben az elektrolitáramlást a gélhez közel („belül”) vezettük be, ezáltal a lehető legkisebbre csökkentve a határréteget a másik helyzethez képest, ahol az áramlást a gélből távolabb („kívül”) vezettük be, így egy vastagabb stagnáló folyadékréteget kialakítva.

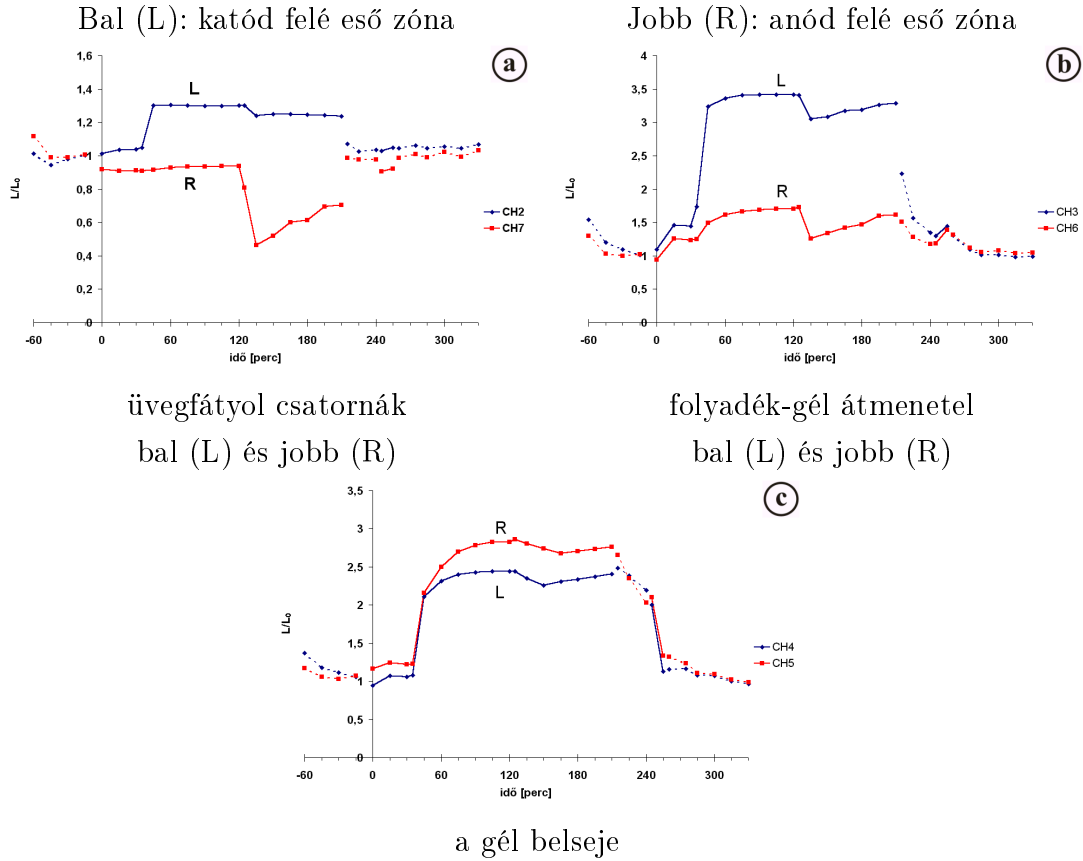
2.3.1. Mindkét áramlás belül

Elsőként mind a katódos, mind az anódos áramlást a gélhez közel vezettük be, ezáltal az áramlásmentes határrétegeket a gél mindkét oldalán, a kísérleteinkben lehetséges, minimumra csökkentettük. Előzetes vezetőképesség méréseket a $-60. \dots 0$ perces időintervallumban végeztünk. Ezután a nagy polarizációs áramot rákapcsoltuk a rendszerre, amit kisebb vezetőképesség-változások követtek, ahogy az a 2.2. ábra a) – c) részein látható. Párhuzamos mérési sorozatokban a kis változások is reprodukálhatók voltak. A legvalószínűbb, hogy ezeket is valamilyen koncentrációs-polarizációs jelenségek okozzák, de ezek okait most nem vizsgáljuk.

2.3.2. Katódos áramlás kívül, anódos áramlás belül

Lényeges változás történt, amikor a gél katódos oldalán az áramlást belülről kívültre váltottuk, azaz a határréteg vastagságát megnöveltük, az aktuális mérés kezdete után 35 perccel, ahogyan az az ábrán látható (2.2. ábra). Az áramlást a géltől távolabb vezetve be, a negatívan töltött gél katódos oldalán felhalmozódó sót nem mossa el az áramlás, így ebben a régióban a koncentráció növekszik. Látható, hogy az elektrolit vezetőképességében egy gyors emelkedés történik a baloldali (katódos) stagnáló csatornában a 35-dik perctől (2.2. ábra a) része, L görbe). Mivel ez a vezetőképesség-növekedés a szabad folyadékkal töltött csatornában alakul ki, ezért ennek az ott végbemenő elektrolitkoncentráció-változást kell mutatnia. (Kísérleteinkben a hőmérsékletváltozások elhanyagolhatóak voltak.) Más szóval ez alátámasztja, hogy a megfigyelt jelenség valóban a koncentrációs-polarizációnak tulajdonítható. Lényeges megjegyezni, hogy az üvegfátyol-csatorna hosszát tekintve (18 mm) az állandósult állapot eléréséhez az átmenet meglepően gyors. Áramlásmentes diffúzióval számolva egy körülbelül 4-5 órás időállandót becsülhetünk. A mérési eredményből az tehető fel, hogy a csatornában a folyadék nem áll, hanem valamilyen mechanizmus által keveredik. Legvalószínűbb, hogy ez az a „klasszikus” elektroosmotikus áramlás, amely pl. a kationcserélő membránnal bevont szűrőpapír esetében is megjelenik [Rubinstein et al. (1997)]. A katódos áramlás belülről kívültre való átváltásával egyidejűleg megfigyelhető egy apró vezetőképesség-emelkedés a jobboldali (anódos) üvegfátyol-csatornában is (2.2. ábra a) része, R görbe). (Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a gélben, a koncentrációs-polarizáció miatt növekvő KCl koncentráció hatása kis mértékben a jobboldali üvegfátyol csatornában is koncentráció-emelkedést okoz.) A legnagyobb vezetőképesség-ugrás azonban a bal oldali folyadék-gél határátmenetnél jelentkezik (2.2. ábra b) része, L görbe). Ezzel egyidejűleg van egy kisebb vezetőképesség-emelkedés a gél jobboldali végénél is, a gél-folyadék határátmenetnél (2.2. ábra b) része, R görbe). A legfontosabb azonban, hogy egy kevésbé meredek, de nagyon szignifikáns vezetőképesség-növekedés van a gélcsik jobb- és baloldali

2.3. A relatív vezetőképesség változásai a polarizált gélben és a gél körül



2.2. ábra. Az ábrán az egy mérési sorozatban mért relatív vezetőképesség-változásokat (L/L_0) tüntettük fel az idő függvényében, a beáramlási helyet változtatva: $-60 \dots 0$ és $0 \dots 35$ perc között: mindkét áramlás belül; $35 \dots 120$ perc között: katódos áramlás kívül; $120 \dots 195$ perc között: mindkét áramlás kívül; $195 \dots 340$ perc között: mindkét áramlás belül (ismét). Szaggatott vonal: az adatokat, polarizáció nélkül, kis mérőáramokkal nyertük, folytonos vonal: a nagy polarizációs árammal nyert adatok (az átkapcsolásoknál a két különböző vonal nincs összekötve). Az L és R betűk a készülék bal (left) / katódos és jobb (right) / anódos oldalát jelentik. a) az üvegfátyolsávok: L: A-B zóna (az A és B elektródok érintkezési pontjai közötti régió); R: F-G zóna. b) a határátmenetek: L: B-C zóna; R: E-F zóna. c) a gél: L: C-D zóna; R: D-E zóna. (vö. a 2.1. ábrával)

2. fejezet. A koncentrációs-polarizáció kimutatása áramtól átfolyt PVA gél határfelületein és belsejében

részében (2.2. ábra c) része, R és L görbék). Egy, eddig még nem teljesen megértett mérési tapasztalat, hogy az R görbe valamivel az L görbe felett helyezkedik el. Minthogy a sófelszaporodás forrása a gél bal oldalán van, az előbbivel pontosan ellentétes eredményt várnánk. Megfigyelhető viszont, hogy az R görbe átkapcsolás előtti referenciaértéke is valamivel nagyobb, mint az L görbéé. Ha pontosan az átváltás előtti vezetőképességeket használjuk a referenciáknak, a fenti eltérés kiküszöbölhető. Mindazonáltal ahhoz, hogy megértsük és alátámaszthassuk ezt a viselkedést, további mérésorozatok elvégzése lenne szükséges.

2.3.3. Mindkét áramlás kívül

120 percnél - ekkor a vezetőképesség a gélben már elért egy körülbelül állandó értéket - a jobboldali (anódos) elektrolitáramlást is belülről kívülré kapcsoltuk. Válaszként a jobboldali üvegfátyol-csatorna vezetőképessége meredeken lecsökkent, jelezve ezzel a só kiürülését a csatornából, amit egy negatívan töltött gél esetén el is várhatunk (2.2. ábra a) része, R görbe). Az állandósult állapotot egy minimumon át érte el, de ennek mélysége, párhuzamos mérésekben nem volt jól reprodukálható. Valószínű, hogy itt a csatornán belül is az elektroosmotikus áramlás hatása játszhat szerepet. A másik oldali üvegfátyol-csatornában is megfigyelhető egy vezetőképesség-csökkenés, de ez jóval kisebb mértékű (2.2. ábra a) része, L görbe). Ez valószínűleg csak a polarizáló áram csökkenésének tulajdonítható. Mindkét határátmeneti régió egy kis átmeneti csökkenést mutat, de utána egy állandósult állapothoz közelítenek, amely a 120 perces, átváltás előtti értékekkel közel azonos (2.2. ábra b) része, R és L görbék). Hasonló viselkedés látható a gél két belső régiójában is: egy még laposabb minimum után a váltás előtti értékeikhez közelítenek (2.2. ábra c) része, R és L görbék). Ezen eredményekből következtethetünk, hogy a gélben a sófelhalmozódást döntően a bal oldali (katódos) áramlási viszonyok szabják meg.

2.3.4. Mindkét áramlás belül (ismét)

A mérés 195. percénél az áramlásokat visszkapcsoltuk a gélhez közelebbi bemenetekre, a polarizációs áramot pedig lekapcsoltuk. Ezek eredményeként az üvegfátyolban és a határátmenetekenél mért vezetőképességek hirtelen visszatértek a referenciaszintjükre (2.2. ábra a) és b) része). A gélben mért vezetőképesség is csökkenni kezdett (2.2. ábra c) része) de csak fokozatosan, mivel a gélben a méretekből fakadó időálló viszonylag nagy, ha csak diffúzióval távozik belőle a só. Az elektrolit távozásának folyamatát azonban lényegesen felgyorsíthatjuk azzal, hogy rákapcsoljuk a polarizáló áramot. Ezt 230 és 240 perc között tettük meg, amelynek hatására a gélben mért vezetőképesség láthatóan a referenciaszint

2.4. Értékelés

közelébe esett vissza.

2.4. Értékelés

A „B” készülékkel végzett mérések értékelése és összehasonlításuk az „A” készülékkel végzett mérésekkel valamint a modellszámításokkal a 3.4. és 3.5. fejezetekben találhatóak.

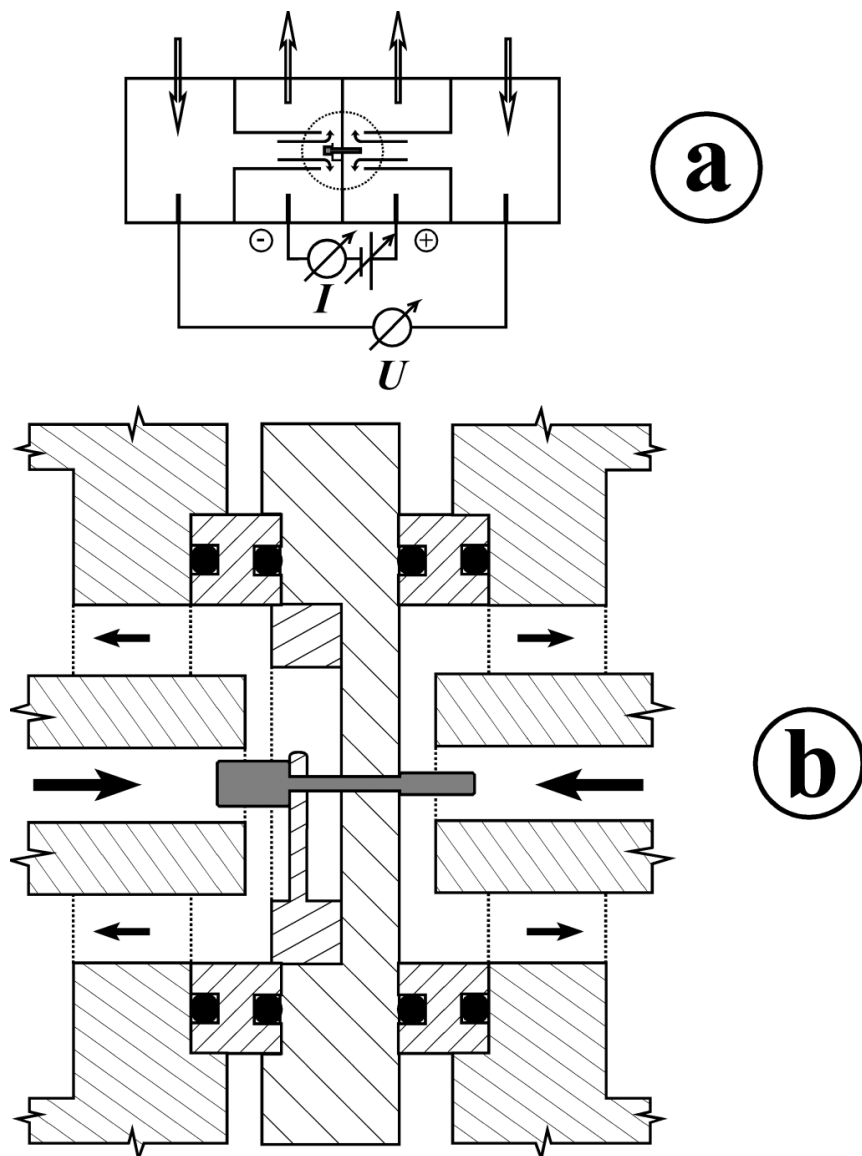
3. fejezet

Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken

3.1. A gélhengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáinak mérésére szolgáló készülék leírása

A 3.1. ábra a) részén látható az „A” készülék fő részeinek vázlatos képe, az ábra b) részén pedig a gélt körülvevő részek kirészletezett képe. A szög alakú gél a készülék közepén helyezkedik el. Az ábrán látható nyilak az elektrolitáramlási irányokat szemléltetik. Állandó be- és kifolyó áramlást (1,7 ml/perc csatornánként) biztosítottunk egy négycsatornás perisztaltikus pumpával (Ismatec SA). Csepegtetőket iktattunk be a pumpa és a készülék közé, hogy minden, a pumpa által létrehozott, elektromos zajt kizárjunk. Áramelektrodként, az „I” ampermérőhöz kapcsolt platinadrótot, feszültségelektrodként pedig, az „U” feszültségmérőhöz kapcsolt Ag/AgCl elektródokat alkalmaztunk. Sóhídra nem volt szükségünk, mivel a karakterisztikákat 10^{-2} , 10^{-3} vagy 10^{-4} M-os KCl oldatban mértük. Az „A” készülékben, mint említettük, egy szög alakú gélt használtunk. Ennek oka, hogy a gélen átfolyó elektromos áram hatására a gél anódos oldala megduzzad, ami fixált negatív töltést tartalmazó gélek esetén egy jól ismert jelenség [Doi et al. (1992)]. Az egyszerű henger alakú géllal végzett kísérletek során, a duzzadás következtében, a gél lassan az anód felé mászott, majd végül kicsúszott a furatból. A szög alakú gél esetében viszont a szög feje megakadályozza ezt, de csak akkor, ha a fej a katód felé néz, mint ahogy azt az ábrán is láthatjuk (3.1. ábra). A szög alakú gél fejét a PVC korongba fúrt lyuktól 2 mm-re az „ujj” tartja, így a lyuk

3.1. A gélhengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáinak mérésére szolgáló készülék leírása



3.1. ábra. A gélpolarizációs kísérletekben használt „A” készülék sematikus ábrája a) A gél vázlatos elrendezése, áram- és feszültségelektrodok (függőleges vastag vonallal jelölve), árammérő: „I”, változtatható feszültségforrás és feszültségmérő: „U”. A készülék közepén a szaggatott kör az ábra b) részében kinagyított részt jelöli. b) A készülék közepének a gél körülvevő metszeti képe. Az elektrolitáramok irányát a nyilak jelzik.

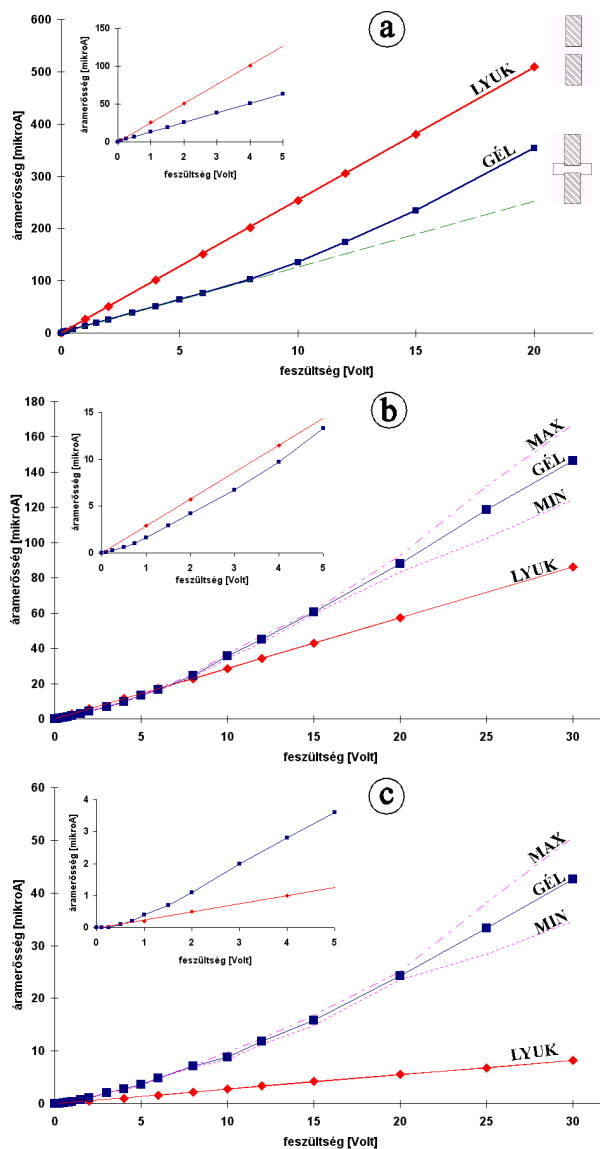
3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken

közvetlen közelében a gél geometriája az anódos, illetve a katódos oldalon azonos. Az „ujj” elég vékony ($1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ -s keresztmetszetű) ahhoz, hogy ne gátolja a szükséges elektrolitáramlást. Változtatható feszültségforrásként egy Hewlett-Packard E3612A DC feszültségforrást alkalmaztunk. A feszültség és áramerősség-adatok méréséhez egy „Keithley 2000 multichannel digital multimeter” többcsatornás mérőműszert használtunk, az áramerősség-adatokat regisztráltuk egy Intel 486-os személyi számítógéppel is, egy analóg/digitális I/O kártya segítségével (PC-LabCard PCL-711S) a Labtech Notebook program felhasználásával.

3.2. A PVA gélhengerek áram-feszültség karakterisztikái különböző KCl oldatokban

Az „A” készülékkel 10^{-2} , 10^{-3} és 10^{-4} M-os KCl oldatban mért karakterisztikák rendre a 3.2. ábra a), b) és c) részein láthatóak. Összehasonlításuképpen ábrázoltuk a gél nélküli lyuk áram-feszültség karakterisztikáját is, amelyeket az azonos oldatokban mértünk. 10^{-2} M-os KCl oldat esetén (3.2. ábra a) része) alacsony feszültségeknél (lásd az inzertben) a karakterisztika „normális”, azaz lineáris, és a gél esetében az áram alacsonyabb, mint a lyuk esetében. Ez azért van így, mert az ezen kísérletekben alkalmazott hidrogélben az ionmozgékonyosság csak körülbelül fele a szabad folyadékban mérhető ionmozgékonyoságnak [Fergg and Keil (2001)]. 10 V felett viszont a gél karakterisztikája már jól láthatóan nemlineárisá válik. Először azt gondoltuk, hogy ez az elektromos energia disszipációjából származó hőhatásnak tulajdonítható, azonban 10^{-2} M fölé emelve a KCl koncentrációt, a megfigyelt nemlineáris viselkedés csökkent, ami ellentmond az előbbi hipotézisnek. E tapasztalattal megegyezően, a linearitástól való eltérés növekedett a csökkenő sókoncentrációval, ahogyan az a 3.2. ábra b) és c) részein látható. A 3.2. ábra b) részén, amelyik a 10^{-3} M-os KCl oldattal mért karakterisztikákat mutatja, két új sajátosság figyelhető meg. Az egyik, hogy nagyobb feszültségértékeknél a gélen átfolyó áram meghaladja a lyukét. Ahogy az inzert is mutatja, a gél karakterisztikájának a kezdeti meredeksége még mindig kisebb, mint a lyukénak, de az a feszültséggel gyorsan növekszik, és 7 V környékén a két karakterisztika metszi egymást. A másik tulajdonság, hogy nagyobb feszültségértékeknél az áram instabil: szabálytalan oszcillációkat figyeltünk meg, amelyek maximum- és minimumértékét az ábrán jelöltük. A 3.2. ábra c) részén, 10^{-4} M-os KCl oldatban, ugyanazok a jellegzetességek figyelhetők meg, de még kifejezettebb formában. Például, 30 V feszültségnél a gélen átfolyó elektromos áram körülbelül ötször akkora, mint a lyukon átfolyó. Az előzőekhez képest az egyetlen különbség az, hogy ebben az esetben metszéspont nem látható, vagy legalábbis nem határozható meg. Ezt a gél karakterisztikájának, a lyukéhoz képest, nagyobb kezdeti

3.2. A PVA gélhengerek áram-feszültség karakterisztikái különböző KCl oldatokban



3.2. ábra. A PVA gélhenger és a gél nélküli lyuk áram-feszültség karakterisztikái a) 10^{-2} M-os, b) 10^{-3} M-os és c) 10^{-4} M-os KCl oldatban. Mindegyik ábrán az inzertben a karakterisztika alacsony feszültségű részének kinagyítása látható. Az

ábra a) részén szaggatott vonallal jelöltük a kezdeti karakterisztika meghosszabbítását, hogy a nemlinearitás jobban látható legyen. Az ábra b) és c) részén, 20 V felett a gélen átfolyó áram szabálytalan oszcillációt végzett, amelynek minimumát és maximumát jelöltük az ábrán.

3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken

meredeksége okozza. E viselkedés valószínű magyarázata, hogy a hidrogél anyaga kis koncentrációban fixált töltéseket tartalmaz, amelyek ellenionjainak vezetőképessége okozza a kezdeti meredekség „többletét”. Bár ez a feltételezés meg tudta magyarázni az alacsony KCl koncentrációknál a nagyobb kezdeti meredekséget, mégsem volt világos, hogy ez a meredekség miért nő a feszültséggel. Indokolt volt feltételezni, hogy a fixált töltések és az elektromos áram együttesen előidéznék bizonyos koncentrációs-polarizációs jelenségeket a gélben és a gél körül. Ezen lehetőség tisztázására fejlesztettük ki a másik kísérleti berendezést („B” készülék, 2.1. ábra), annak érdekében, hogy a koncentrációprofilokról térben felbontott adatokat nyerjünk a gélen belül és a gél környezetében mérve a potenciáeloszlásokat.

3.3. Az eredmények értékelése

Kutatócsoportunk célja, hogy a bistabilitás okának általunk feltételezett fixált ionos csoportok tulajdonságait és hatásait vizsgálva a nemlinearitás teljes körű megértéséhez közelebb jussunk. Ezért ezen kutatásom célja az volt, hogy az „A” készülékkel mért PVA gélhengerek nemlineáris áram-feszültség karakterisztikáját (3.2. ábra) megfelelően leíró modellt találjak, amely modell kiegészítheti a fixált töltésekről eddig összegyűjtött ismereteinket, ezáltal juttatva közelebb minket a bistabilitás okához.

3.3.1. A modell

Úgy gondoljuk, hogy az „A” készülékkel mért áram-feszültség karakterisztikák összes megfigyelt nemlinearitását a koncentrációs-polarizációs jelenségek okozzák, amelyek kialakulását a következőkkel lehet magyarázni:

- fixált negatív töltések jelenléte a poli(vinil-alkohol) alapú hidrogélben,
- a gélhenger katódos oldalán egy stagnáló, nem kevert diffúziós határréteg és
- a gélhenger anódos oldalán egy nem állandó, hanem az elektrokonvekció által kevert határréteg alakul ki.

A polarizáló áram bekapcsolásának hatására, a gélben lévő fixált negatív töltések miatt koncentrációváltozásoknak kell kialakulniuk, mivel ezek a töltések a pozitív ellenionok (itt: káliumionok) átviteli számát megnövelik a gélben a szabad folyadékhoz képest. Ennek eredményeképpen - az állandósult állapotot megelőző átmeneti időszakban - a kálium-klorid fokozatosan felhalmozódik a katódos határrétegben. Ezzel egyidejűleg sókiürülés megy végbe az anódos határrétegben egy

3.3. Az eredmények értékelése

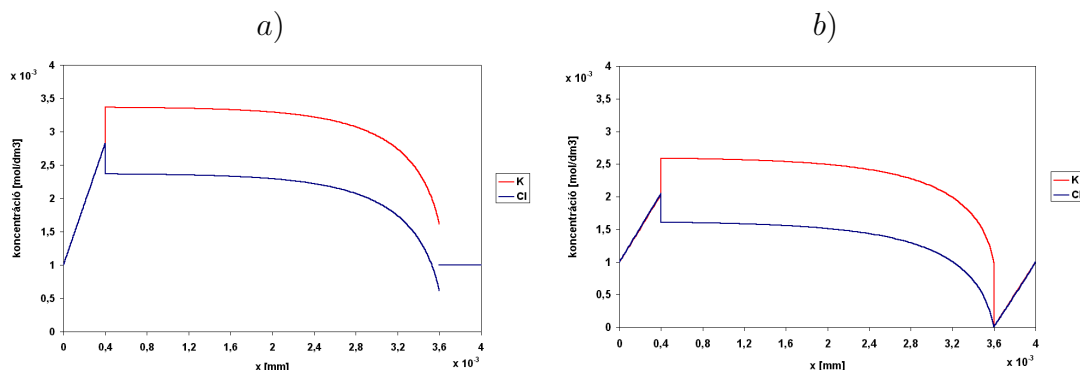
állandósult állapotig, mivel az elektrokonvekció hiányában az anódos határréteg nagy ellenállása dominálna, és a feszültség növelésével a mért áram egy határértékhez tartana. Ez a modell viszont éles ellentétben lenne a 3.2. ábra kísérletben tapasztalt karakterisztikáival. Az ellentmondást feloldhatjuk, ha az egyébként alacsony koncentrációjú anódos határrétegben elektrokonvekciót tételezünk fel. Ez a feltételezés nem újdonság, hiszen már polarizált kationcserélő membránoknál is alkalmazták, ahol az úgynevezett határérték feletti áramért („overlimiting current”) az elektrokonvekció a felelős [Manzanares et al. (1991, 1993); Rubinstein (1990); Rubinstein and Zaltzman (2000); Rubinstein et al. (1997)]. Ezen kvalitatív következtetések szemléltetésére szimuláltuk a mért karakterisztikákat Šnita és Marek „IonLab” programjának [Šnita and Marek (2002-2004)] segítségével, amelyet már előzőleg is sikeresen használtunk az elektrolit dióda és tranzisztor modellezésére [Lindner et al. (2002); Pačes et al. (2000); Šnita et al. (2002)].

Az „IonLab” program a 7.2. alfejezetben vázolt modellt használja. A megoldáshoz a végeselem módszert alkalmazza. Az 1 dimenziós intervallumot felosztja 500 – 2000 részre (a konvergenciától függően ezt az értéket mi állítjuk be). A számítandó ismeretlenek minden egyes pontban a 4 mobil ion koncentrációja, valamint a potenciál az adott helyen. A fixált ion koncentrációját a kémiai egyensúlyból számítjuk. Egy kezdeti lineáris koncentráció-, illetve potenciálprofilból kiindulva végzi a program az iterációt. Az adott kiindulási pont körül az egyenletrendszer nemlineáris részét linearizálja (Newton módszer, melynek hibáját 10^{-6} -ra állítottuk be). Ezután az így kapott sokismeretlenes lineáris egyenletrendszert megoldja. A következő iteráció ebből a profilból indul. Eközben képez egy lokális hibafüggvényt, amely három részből tevődik össze: a közegethatárokon exponenciális lecsengésű csúcsokból, egy konstans alapszintből és egy változó részből, amely utóbbi a töltéssűrűségből vagy a második deriváltakból képzett eloszlásfüggvényből áll. Ennek segítségével az iterációs lépések között újraosztja az intervallumokat (ez az ún. adaptive mesh). A program egy másik speciális tulajdonsága, hogy az erősen nemlineáris rendszer iterációinak konvergenciáját úgy javítja, hogy a modellben található reakciótagot először nagyon lecsillapítva veszi figyelembe (10^{-10} -es szorzóval), majd az egyes iterációk során ezt a csillapítást fokozatosan engedi fel, amíg el nem jut a reakciótag tényleges értékéhez (1-es szorzóig), ezáltal a valós megoldáshoz.

3.3.2. Szimulációs eredmények

A szimulációk csupán félkvantitatívak, hiszen nincs pontos információnk a határrétegek alakjáról és méretéről, a fixált töltések koncentrációjáról és az elektrokonvekciónak tulajdonítható keverőhatás mértékéről. Az itt felhasznált modellek egydimenziósak. A PVC korongba fúrt lyuk karakterisztikájának szimulációjához

3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken



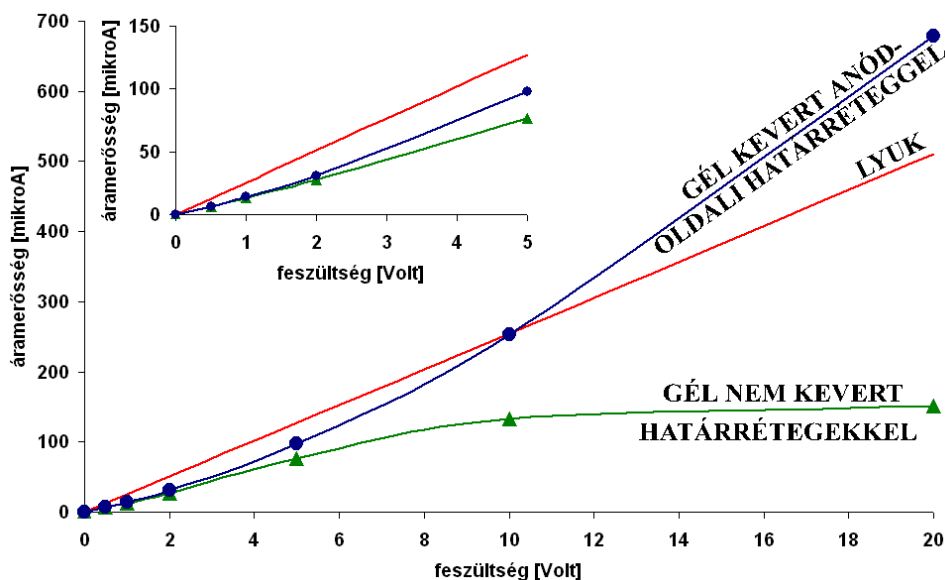
3.3. ábra. Az ábrán a gélfázisban (0,4 - 3,6 mm) valamint a katódos (0 - 0,4 mm) és az anódos (3,6 - 4 mm) határretegben lévő kálium- és kloridion-eloszlás látható. Az oldat főtömegében a KCl koncentrációja: 10^{-3} M mindkét oldalon. A teljes feszültségesés: 1,268 V. a) nem kevert határretek mindkét oldalon, b) nem kevert katódos és teljesen kevert anódos határreteg.

egy 3,2 mm hosszú, KCl oldattal töltött, mindkét végén nyitott kapillárist tekintettünk modellként. A gélhenger modellezésekor 2 db egydimenziós, 0,4 mm vastag határreteget tételeztünk fel a 3,2 mm hosszú gél végeihez. (Természetesen, a valódi helyzet jóval bonyolultabb: a PVC korongból kétoldalt kiálló, jóval hosszabb gélhenger teljes felületén beléphet az elektromos áram, mégis feltételezhetjük, hogy az áramsűrűség a gél mindkét oldalának azon pontjain a legnagyobb, ahol az a legközelebb van a 3,2 mm vastag PVC korong falához.) A modell négy iont (K^+ , Cl^- , H^+ és OH^-): (a diffúziós állandójuk $25^\circ C$ -on híg vizes oldatban rendre [Marcus (1997)]: 1,96; 2,03; 9,31 és $5,28 \times 10^{-5}$ cm^2/s) és a víz disszociációs, illetve rekombinációs reakcióit veszi figyelembe. Az állandósult állapotra kapott megoldások kielégítik a Nernst-Planck és a Poisson egyenleteket. Valamennyi számításban 10^{-3} M koncentrációjú fixált negatív töltést tételeztünk fel a gélfázisban. A 3.3. ábrán a kálium- és a kloridionok koncentrációprofiljait ábrázoltuk, annak érdekében, hogy elmagyarázzuk, miként vettük a modellbe az elektrokonvekció hatását. (A hidrogén- és hidroxidionok koncentrációprofiljait nem ábrázoltuk, mivel a vizsgált jelenségnél nem játszott jelentős szerepet azok koncentrációváltozása.) Elsőként a koncentrációeloszlást és az elektromos áramsűrűséget számítottuk ki egy 3,6 mm hosszú összetett rendszerre (ez egy 0,4 mm hosszú nem kevert katódos határretegből és egy 3,2 mm hosszú gélfázisból áll, anódos határreteg nélkül) 1 V-os polarizálófeszültség esetére (lásd 3.3. ábra b) része). A következő lépésben a nyert áramsűrűséggel egy állandó (kevert) 0,4 mm hosszú, anódos határretegen létrejövő feszültségesést számítottuk, ami 0,268 V-nak adódott. A könnyebb összehasonlítás érdekében, ugyanezzel az összefeszült-

3.3. Az eredmények értékelése

séggel számoltunk, amikor a 3.3. ábra a) részén látható koncentrácioprofil készítettük. A 3.3. ábra a) részén látható, hogy a várt koncentrációs-polarizációs jelenségek valóban megfigyelhetők: sófelhalmozódás a katódos, és sókiürülés az anódos határrétegben. Továbbá, a sófelhalmozódásnak köszönhetően, a kloridionok nem csupán a gélfázisba képesek behatolni, hanem a gél baloldalán a koncentrációjuk meg is tudja haladni a 10^{-3} M-os elektrolitoldat koncentrációját. A 3.3. ábra b) részén látható az anódos határrétegbeli teljes keveredésnek a koncentrácioprofilra gyakorolt hatása. Első közelítésben feltehetjük, hogy az elektrokonvekció miatt az anód felőli (jobb) oldal határrétegének sókoncentrációja homogén és azonos a főtömegbeli értékkel. A valóságban azonban az anódos határréteg átlagos sókoncentrációja a főtömegbeli érték alatt van valamivel (2.2. ábra a) része). Ezáltal a kétfajta számítási megközelítésünk, amelyekben egy stagnáló, illetve egy teljesen kevert anódos határréteg szerepel, a két végletet eredményezi, és a valószerű eredmény valahol e két véglet között helyezkedik el. A 3.3. ábra b) részét a 3.3. ábra a) részével összevetve azt is érdemes megfigyelni, hogy az ionkoncentráció nemcsak a jól kevert anódos határrétegben nagyobb, hanem - a nagyobb polarizáló áram következtében - a katódos határrétegben és magában a gélben is. Amint láthattuk, a modellünk azt feltételezi, hogy az elektrokonvekció csak az anódos határrétegben lép fel, a katódosban pedig nem. Ez valószínű is, hiszen az elektrokonvekcióhoz nagy elektromos tér, azaz viszonylag alacsony elektrolitkoncentráció szükséges, és ilyen helyzet csak az anódos határrétegben jön létre. A 3.4. ábrán, a lyuk karakterisztikája mellett, a számított áram-feszültség karakterisztikák láthatók a két végletes esetre: a gél egy stagnáló, illetve egy tökéletesen kevert anódos határréteggel. A lyuk esetén (3,2 mm hosszú, 0,8 mm átmérőjű) az elméletileg számított áram 10 V mellett 264 mA (a 0,01 M-os KCl ekvivalens vezetőképességére alapozva [Lide (1999-2000)]: $141,3 \text{ cm}^2\text{W}^{-1}\text{equ}^{-1}$). A mért áram 250 mA volt. A gélre vonatkozó áram számításakor a szimuláció eredményét kettővel osztottuk. Ezt a durva közelítést azért alkalmaztuk, mivel a PVA gélben a diffúziós állandók [Fergg and Keil (2001)] körülbelül feleakkorák, mint a szabad folyadékban. (Ez a közelítés nem veszi figyelembe, hogy a diffúziós állandók csupán a gélben feleződnek és a határrétegekben nem. Másrészt azonban pontosabb számításokat csak az ennél indokoltta, ha pontosabb adatokat ismernénk a határrétegekről, mivel mind a határréteg vastagsága, mind pedig a diffúziós állandó befolyásolja a legvégső eredményt.) Ha összehasonlítjuk a 3.4. ábrát a 3.2. ábra a) részével, látható, hogy a mért karakterisztika valóban a két számított véglet között helyezkedik el. Az is jól látható, hogy a mért karakterisztika jóval közelebb van ahhoz a számított görbéhez, amelyet úgy modelleztünk, hogy az elektrokonvekció tökéletesen megkeveri az anódos határréteget. Mindazonáltal jelentős különbség van a kettő között, jelezve, hogy az anódos határrétegben a keveredés messze nem tökéletes. A 3.2. ábra segítségével hígabb KCl oldatokban mért géلكarakterisztikákat is ábrázoltunk. Mint már említettük, alacsonyabb koncentrációknál

3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken



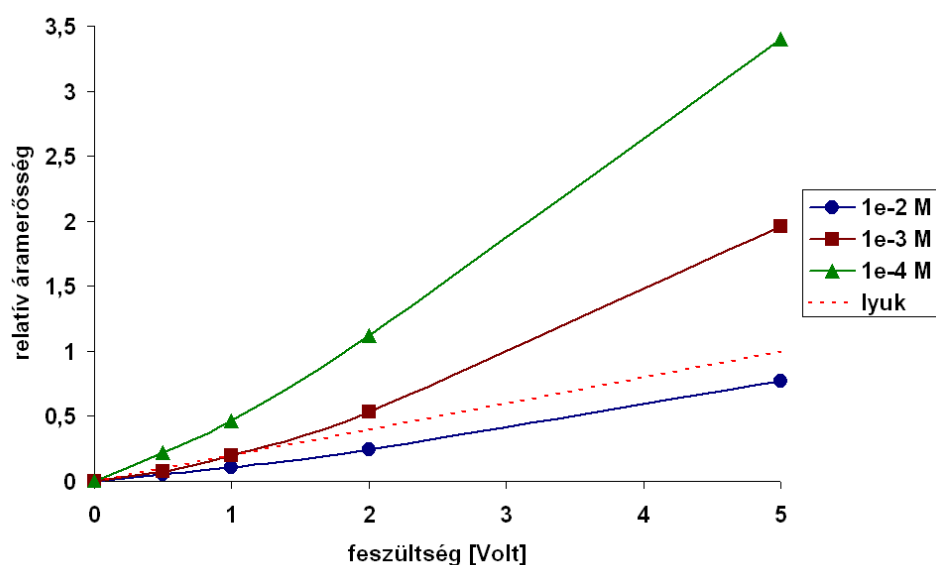
3.4. ábra. A lyuk mért áram-feszültség karakterisztikája és a két végletre számított karakterisztikák a géltre. A főtömeg KCl koncentrációja: 10^{-2} M.

hangsúlyosabb a nemlineáris viselkedés. További számításokat végeztünk annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, vajon a modellünk is hasonlóképpen viselkedik-e. A 3.5. ábrán láthatók a számított géلكarakterisztikák az azonos oldatban számított lyukkarakterisztikákkal összehasonlítva. A 3.5. ábrának megfelelően a modell e tekintetben is megfelelően viselkedik: minél hígabb az oldat, annál nagyobb a lyukkarakterisztika egyenesétől való eltérés. A „B” készülékkel nyert eredmények félkvantitatív szimulációja is lehetséges, de annak tárgyalása meghaladja a jelen munka kereteit. Itt csupán azt jegyezném meg, hogy a „B” készülékben, a gélben és gél körül észlelt koncentrációs-polarizációs jelenségek jó kvalitatív egyezést mutatnak az ábrán (3.3. ábra) látható számított koncentrációprofilokkal.

3.3.3. A fixált negatív töltések kémiai jellegéről

Mint hogy a kísérleteinkben használt, keresztkött PVA-glutáraldehid gél elvileg nem tartalmazhatna ionos csoportokat, a kérdés az, hogy kémiailag mik is lehetnek ezek a szennyező fixált negatív töltések. A legvalószínűbbnek az tűnt, hogy valamiképpen karboxilcsoportok kerülnek a gélbe. Mivel ezek gyenge savak, 5 körüli pK értékkel, semleges (vagy, a légköri CO_2 jelenlétével is számolva, semlegeshez közeli) oldatban jobbra (több mint 50%-ban) disszociáltak. Ekkép-

3.3. Az eredmények értékelése

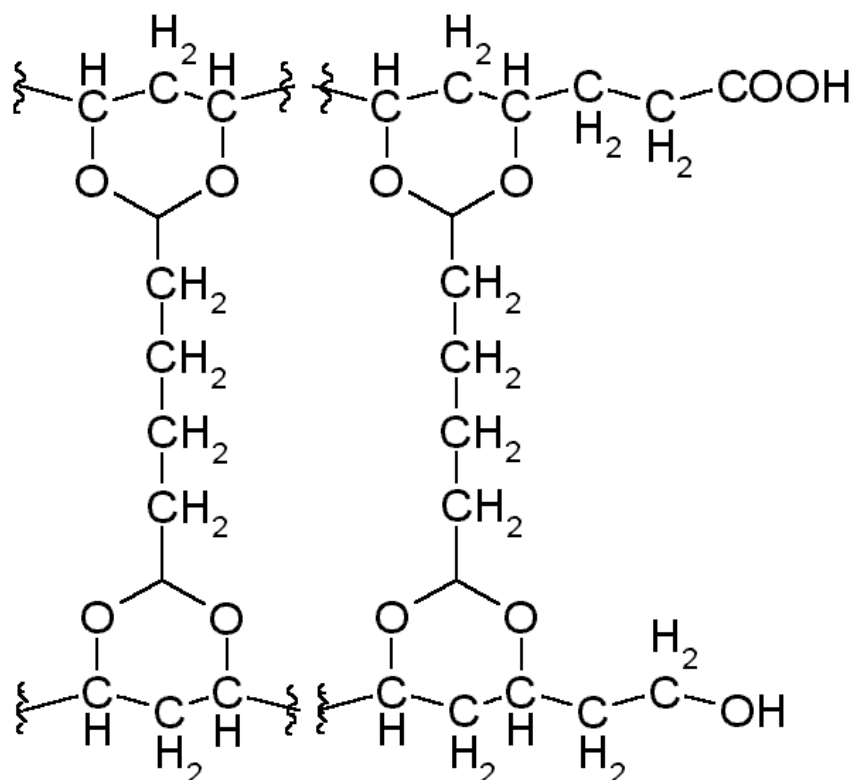


3.5. ábra. A számított relatív áram - feszültség karakterisztika különböző KCl koncentrációjú oldatokban. (A koncentrációkat az ábrán adjuk meg.) A számítások egy nem kevert katódos és egy tökéletesen kevert anódos határréteget tételeznek fel. Az azonos oldatban a lyuk esetében 5 V-nál mért áramot használtuk referenciaértéknek. (Mivel ez az áram függ a KCl koncentrációjától, a referenciaérték különböző a különböző görbékre.)

3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken

pen 10^{-3} M koncentrációjú karboxilcsoport kémiailag a gélhez kötve, semleges közegben közel azonos koncentrációjú fixált negatív töltést eredményezhet. Elméletileg a karboxilcsoport szennyezője lehet a poli(vinil-alkohol) polimernek és a keresztkötő glutáraldehidnek is. Mindazonáltal, régebbi kísérleteink szerint [Hegedűs et al. (1996)], az utóbbi forrás jelentéktelen, így tehát a karboxilcsoportok nagy valószínűség szerint a polimerből származnak. Ezen csoportok jelenlétét a polimerben a következőképpen magyarázhatjuk.

A PVA-t poli(vinil-acetát)-ból (PVAc) állítják elő hidrolízissel, a PVAc-ot pedig a vinil-acetát monomer polimerizálásával gyártják. Tudvalevő, hogy a polimerizáció során a monomerre történő láncátadás meglehetősen fontos. A reakció egy telítetlen végcsoportot eredményez, majd annak hidrolízise karbonsav végcsoportot ad [Finch (1992)]. Így tehát joggal tételezhetjük fel, hogy a kísérleteinkben szereplő fixált negatív töltések a PVA lánc ionizált karbonsav végcsoportjai (ld. 3.6. ábrát).



3.6. ábra. A glutáraldehiddel keresztkötött PVA gél szerkezete, a jobboldalon az egyik lánc végén karboxilcsoporttal. [Finch (1992). 39. o. alapján]

3.4. Következtetések és megjegyzések

Jelen mérések megerősítik a PVA alapú hidrogélekben a fixált negatív töltések jelenlétét, amely töltéseket először elektrolit diódás kísérleteinkben észleltünk. Összehasonlítva a különböző koncentrációjú KCl oldatokban mért áramfeszültség karakterisztikákat a félkvantitatív szimulációs eredményekkel, arra következtetésre juthatunk, hogy a fixált töltések koncentrációja 10^{-3} M-os nagyságrendű lehet. A határrejtegekből és az elektrokonvekcióból származó bizonytalanságok miatt nem volt lehetőség a jelen módszerekkel pontosabban meghatározni ezt az értéket. Laboratóriumunkban pontosabb kísérleti módszerek kifejlesztésén dolgoztunk. Tervezünk továbbá a fentiekhez hasonló, különböző polarizációs kísérleteket, olyan hidrogélekkel, ahol a fixált töltés koncentrációja aránylag alacsony, nagyságrendileg 10^{-3} M körüli érték. Az ioncserélő membránokkal folytatott hagyományos kutatásokban a fixált töltések koncentrációja jóval nagyobb, mint esetünkben: ott körülbelül 1 M-os. Ilyen nagy koncentráció technikai problémát okozhat bizonyos kísérletekben, így ezek elkerülhetők alacsony fixálttöltés-koncentrációjú ionos hidrogélekkel. A gélek alkalmazásának további előnye a hagyományos ioncserélő membránokkal szemben, hogy ezekben technikailag jóval egyszerűbb térben felbontott képet kapni a koncentrációs polarizációról. A „B” készülékkel végzett méréseink mutatják ezt a lehetőséget. A kísérleteinkben észlelt határérték feletti áram („overlimiting current”) és áramoscillációk (legjobban a 3.2. ábra c) részén láthatók) bizonyítják, hogy az elektrokonvekció a mi kísérleteinkben is szerepet játszik. Érdemes megemlíteni, hogy ioncserélő membránok esetén az elektrokonvekció elnyomható, ha vékony, keresztkötött PVA gél vizünk a kationcserélő membrán felületére [Linder et al. (2003); Maletzki et al. (1992); Rubinstein and Zaltzman (2000)]. Abban a rendszerben azonban a gél arra a helyre került, ahol maximális az elektromos térerősség, és ahol ezért normálisan elektrokonvekció lépne fel. Mivel a fixált töltések koncentrációja a vékony gélben jóval kisebb, mint az ioncserélő membránban, az eredményekre való hatásuk is valószínűleg csekélyebb. Kísérleteinkben a helyzet különböző, ugyanis fixált töltések csupán a gélben találhatók, következésképpen az elektromos tér maximuma a gélfázison kívül, az anódos határrejtegben jelenik meg, ahol az elektrokonvekciónak nincs akadálya. Végül vegyük fontolóra a gélen keresztüli elektroozmotikus áramlás lehetőségét. Tudvalevő, hogy gél-elektroforézis kísérleteknél bizonyos, széles pórusokkal rendelkező dextransztrágek esetén egy folyadékáramlás figyelhető meg az anódtól a katód irányába [Westermeier (1993)]. Más géleknél ez a hatás kevésbé jelentős, vagy teljesen elhanyagolható. Minden valószínűség szerint a kísérletsorozatainkban használt PVA gél az utóbbi kategóriába sorolható. Ugyanis, ha ténylegesen létezne egy szignifikáns elektroozmotikus áramlás, az jelentősen módosítaná a mért koncentrációprofilokat. Például a 2.2. ábra c) részén 35 és 195 perc között az R görbe jelentősen az L görbe alatt lenne. Az észlelt szituáció ép-

3. fejezet. Áramerősség-feszültség karakterisztikák mérése PVA géleken

pen ennek az ellenkezője. Ebből az eredményből is arra következtethetünk, hogy a gélen keresztüli elektroosmotikus áramlás nem játszik fontos szerepet a kísérleteinkben. Ezen újszerű tények tükrében a fixált töltésről alkotott modellünket kiterjeszthetjük, hiszen, amellet, hogy tudjuk a koncentrációjának nagyságrendjét, azt is joggal feltételezhetjük, hogy a fixált karboxilcsoportok, gyenge savak révén, valamilyen disszociációs állandóval rendelkeznek.

3.5. Összefoglalás

A sav-bázis dióda savoldali sószennyezésekor kialakuló bistabil viselkedés magyarázatát keresve, úgy gondoljuk, hogy az a gélben lévő fixált töltésekkel van kapcsolatban. Ezért kutatásom ezen fázisában a poli(vinil-alkohol) (PVA) gélben lévő fixált ionos csoportok tulajdonságainak és hatásainak vizsgálatára fókuszáltam. A méréseink során PVA - glutáraldehid gélhengerek áram-feszültség karakterisztikáját vettük fel híg KCl oldatokban. A gél megegyezik az eddigi elektrolit diódás kísérleteinkben használt hidrogélekkel. Azt tapasztaltuk, hogy 10^{-2} M-os KCl koncentráció alatt a mért karakterisztikák erősen eltértek a lineáristól, és nagyobb feszültségértékeknél az áram instabillá vált. Ezen eredmények a gélben lévő fixált negatív töltéseknek tulajdonítható koncentrációs-polarizációs jelenségekkel, valamint a gélhenger anódos határrétegében fellépő elektrokonvekcióval magyarázhatók. Az anódos határrétegben ugyanis olyan erős elektromos tér jön létre, amely mechanikai áramlást indít. Ezen hipotézis alátámasztásához további kísérleteket végeztünk, egy olyan kísérleti berendezéssel, amelyek eredményeiből a gélben és a gél környezetében létrejövő koncentrációs-polarizációs jelenségekre tudunk következtetni. A gél katódos határrétegében és a gélben magában a só felszaporodását, az anódos határrétegben pedig a só aránylag gyenge hígulását tapasztaltuk. A jelenség mélyebb megértése érdekében számítógépes modellszámításokat végeztünk a Nernst-Planck és a Poisson egyenletekre alapozva. Két határesetet vizsgáltunk: az egyikben stagnáló a másikban teljesen kevert anódos határréteget tételeztünk fel. A mért nemlineáris karakterisztikák a két határeset közé estek, azaz az anódos határréteg keveredése nem tökéletes. Könlúzióink tehát az, hogy a megfigyelt jelenségekért a fixált ionok és az elektrokonvekció együttesen felelős. A fixált negatív töltések minden valószínűség szerint a PVA-t és a PVA alapú gélt szennyező karboxilcsoportok.

3.5. Összefoglalás

4. fejezet

Fixált töltések kvantitatív meghatározása

4.1. Bevezető

4.1.1. A kutatás háttere

A PVA alapú gélek egyik előnye más összetételű hidrogélekhez képest, hogy a fixált töltések koncentrációja nagyon alacsony. Ezen fixált töltések hatása a legtöbb géles kísérletben elhanyagolható [Kárpáti-Smidróczki et al. (1995)]. Mi azonban úgy találtuk, hogy az elektrolit diódák és tranzisztorok esetén még ez a kis koncentrációjú fixált töltés is nagy mértékben megváltoztatja az U-I karakterisztikájukat (3. fejezet).

4.1.2. Céljaink

Egyik célunk az volt, hogy megismételjük a méréseket a gél mindkét oldalán erőteljes mechanikai keverést alkalmazva azért, hogy lecsökkentsük és reprodukálhatóvá tegyük a határréteg vastagságát és így módon olyan U-I karakterisztikákat nyerjünk, amelyekből már a fixált töltés mennyiségi meghatározását is el tudjuk végezni. A határréteg méretének csökkentésére azért van szükség, mivel az eddigi mérések során, az intenzív keverés hiánya miatt az erőteljesen függ a lokális áramlási viszonyoktól, nagyságrendje a 10–100 μm -es tartományba sorolható [Levich (1962)].

Másodsorban, sav-bázis dióda méréseket terveztünk végezni ugyanazon a gélhengeren. Egy ilyen dióda U-I karakterisztikájából szintén ki lehet számolni a fixált töltés koncentrációját egy másik pH-n. Ezen adatok alapján a polimerszálon függő

4.2. Kísérleti rész

fixált savas csoportok pK értékét meg lehet határozni. Az eredményt különböző karboxilsavakkal lehet összehasonlítani, köztük olyanokkal, amelyeknél a karboxilcsoport PVA lánchoz van kötve [Paradossi et al. (2002)].

A meghatározásban a bizonytalanság csupán abban rejlik, hogy a fixált anion koncentrációjának számítása a sav-bázis dióda mérési eredményekből csupán egy közelítő analitikus formula alapján történik. Ezért ebben a részben arra is figyelmet fordítottunk, hogy összehasonlítsuk ezen eredményeket numerikus modellszámításokkal, amelyek nem tartalmaznak közelítéseket. Megmutatjuk, hogy az analitikus képlettel számított áramok, koncentrációprofilok és a fixált töltés koncentrációja maximum 5%-kal tér el a numerikus modellszámításoktól.

4.2. Kísérleti rész

A kísérletek során a gél elkészítési módja megegyezett a 2.1.2. fejezetben leírtakkal. A 2.1.1. fejezetben leírt vegyszereken kívül felhasználtam még kristályos KOH-ból (Fluka) hígított 0,1 M-os KOH oldatot, valamint a cc. HCl-ből (Fluka) hígított 0,1 M-os HCl oldatot is.

4.2.1. A gélhengerek elkészítése

A frissen készített, még folyékony, keveréket egy 5 ml-s műanyagfecskendőbe töltöttem, amelyből előzőleg a dugattyút eltávolítottam. A dugattyút visszatettem és a keveréket belenyomtam egy szilikoncsőbe (belső átmérő: 1,2 mm, külső átmérő 2 mm), ami a fecskendő végére volt csatlakoztatva. 2–3 óra elteltével a szilikoncsövet a benne lévő elkészült géllal együtt *n*-hexánba áztattam, hogy a cső megdagadjon. A dagadást óvatos, 1–2 perces keveréssel segítetttem elő. A hosszú vékony gélhengert pedig úgy távolítottam el, hogy a fecskendővel hexánt nyomtam át a feldagadt szilikoncsövön. A szabad gélhengert desztillált vízben mostam és tároltam a későbbi felhasználásig. A felhasználáshoz 50–60 mm hosszú hengerekre vágtam fel, amit desztillált vízben, 5 °C-on sötétben tároltam, hogy az algásodást megakadályozzam.

4.2.2. A gélhenger beillesztése a PVC korongba

A mérések előtt a vizsgálandó gélt beletettük a mintatartó PVC korongba. Ez a korong volt az elválasztófal a savas és a lúgos oldatterek között, amikor összeállítottuk a készüléket (ld. 4.1. ábra). A 3,2 mm vastag PVC korongon a furat 0,8 mm névleges átmérőjű volt, amibe a gélt raktuk. Mielőtt a gélt behelyeztük a PVC korongba, azt ki kellett szárítani, mivel nedvesen a gél átmérője nagyobb

volt, mint a lyuké. A gél szárítását szobalevegőn végeztük, mégpedig úgy, hogy egy éjszakán át száradni hagytuk a laboratóriumban egy négyzet keresztmetszetű Teflon[®] csatornában. (A csatorna megakadályozta a gél túlzott meghajlását, ami a beillesztésnél gondot jelentett volna. A gél meghajlását a száradás közben egy mechanikai instabilitás okozza. Ha ugyanis a gél egy kicsit meggömbül az egyik oldalon húzó a másik oldalon pedig nyomófeszültség lép fel. A víz a nyomófeszültség oldaláról a húzófeszültség oldalára áramlik a kémiai potenciálkülönbség miatt, és ez a görbületet tovább fokozza.) A szárítás után a gélt 4-5 mm hosszú kis hengerekre daraboltuk fel. A száraz és merev gélhengert beillesztettük a korongba. A következőkben a PVC korongot a géllal együtt desztillált vízbe raktuk, ahol a gél a duzzadása során teljesen elzárta a korongon lévő lyukat, mint egy „dugó”. Ezek után a géles PVC korongokat legalább 10 napig a mérések megkezdése előtt laboratóriumi hőmérsékleten, desztillált vízben és sötétben tároltuk, mivel a gél teljes megduzzadása a furatban egy lassú folyamat. Bár szélesebb furatok meggyorsították volna ezt a folyamatot, a hátrányuk az, hogy nagyobb feszültség esetén a gél „kimászik” a furatból [Iván et al. (2002)].

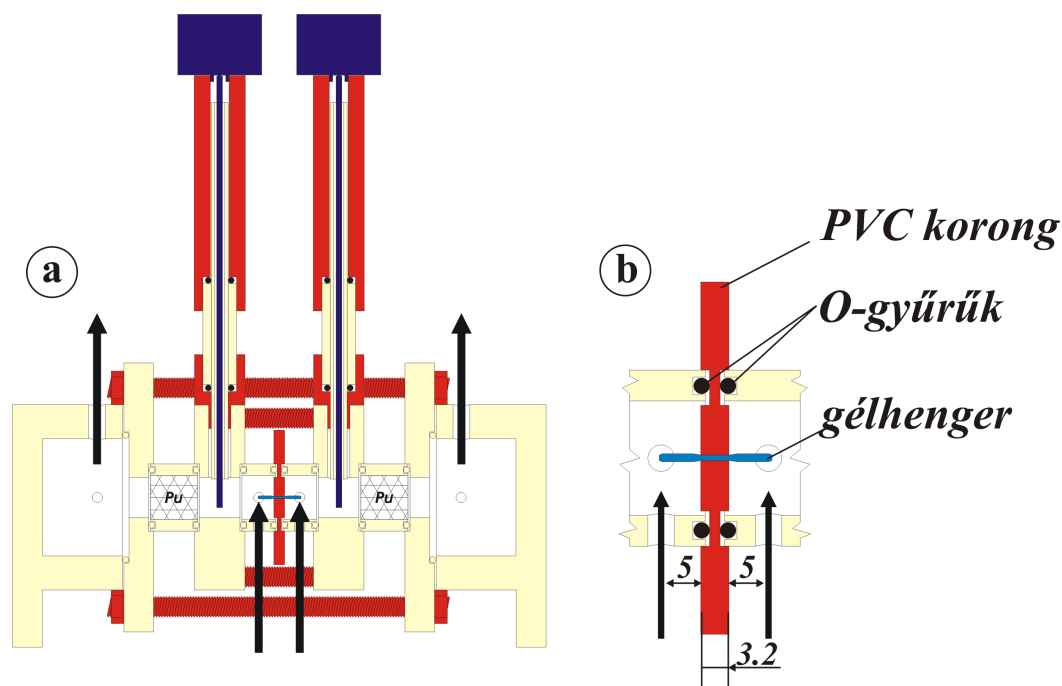
4.2.3. A készülék

A készülék rajza a 4.1. ábrán látható. A friss elektrolitoldatok mindkét oldalon a gélhez közel, a készülék alján lépnek be.

Az előző mérési elrendezéshez képest (3.1. ábra), a készüléket a gél mindkét oldalán keverővel szereltük fel. A keverőket Teflon[®]-csőből készítettük (külső átmérő 1,7 mm, belső átmérő: 0,9 mm). A csöveket az egyenáramú motorok tengelyére erősítettük. Mindegyik cső egy szélesebb furatban (átmérője: 3 mm) forog, kivéve a végüket (kb. 8–10 mm-nyi), ahol a forgásuk nem volt akadályozva. A flexibilis tefloncsövek végei szabadon mozoghattak a folyadékban ezáltal hozva létre a keverőhatást. A keverés annyira erőteljes volt, hogy a keverés vizsgálata céljából beinjektált buborékokat eloszlatta. Az így létrejött kis buborékok mozgása alapján tudtunk arra következtetni, hogy a keverés elég intenzív. Bár a keverés turbulens volt, mégsem volt annyira erős, hogy károsította volna a gélhengert (pl. megrepeszt, vagy leválaszt belőle darabokat). Szimmetriaokok miatt a mérések során a gél mindkét oldalán azonos motorokat, csöveket és keverési sebességet alkalmaztunk.

Az elektrolitot a keverőrésztől egy porózus poliuretánhabból készült dugón áthaladva egy nagy oldattér felé áramoltattuk. A folytonos áramlás és a szivacsos dugó megakadályozza, hogy bármilyen, az elektródoktól származó elektrolízis termék beszennyezze a gélhenger környezetében a friss oldatot.

4.2. Kísérleti rész



4.1. ábra. a) A plexiüvegből készült készülék keresztmetszeti képe. A nyilak az elektrolitok áramlásának irányát jelzik. A feszültségmérő elektródok a készüléken kívül helyezkednek el, de elektronikusan hozzá vannak kötve a PVC korong két oldalához egy oldattal teli csővel, amelyekkel a gélhengeren eső feszültség mérjük. (körök jelzik a kapcsolódási pontjukat.) Az áramelektrodok a külső, nagyobbik oldattérben helyezkednek el (körrel jeleztük a pozíciójukat), Pu: poliuretán hab. Egyenáramú kismotorok adják a keverést, amelyek a készülék tetejére vannak rögzítve. b) A PVC korong és a gélhenger elhelyezkedésének részletes ábrája.

4.2.4. Az elektródok

Feszültségérzékelő elektródként Ag/AgCl elektródokat alkalmaztunk. A KCl oldatok esetén nem volt szükségünk extra sóhídra: az elektródokat közvetlenül a friss oldat bevezetésénél helyeztük el. A sav-bázis dióda kísérleteknél egy kombinált sóhidat (10 M-os NH_4NO_3 és 1 M-os KCl oldatból) használtunk, ahol a bal- és a jobboldali oldattérben rendre 0,1 M-os KOH és 0,1 M-os HCl volt. A tömény ammónium-nitrátra a folyadék-folyadék határfelületi potenciál minimalizálásához volt szükség. Az Ag/AgCl elektródok 1 M-os KCl oldatba voltak elhelyezve. Az áramelektrodok platinadrótból készültek.

4.2.5. A mérésadatgyűjtő program

A mérések automatizálásának érdekében elkészítettem egy számítógépes programot, amelynek segítségével most már adott időközönként automatikusan lehet mérési adatot regisztrálni a kézi feljegyzések helyett. A programot a tízcsatornás *Keithley 2000 MultiMeter* mérőműszerhez TestPoint[®] környezetben írtam, amely egy speciális objektumorientált programozási környezetet biztosít a különböző soros és párhuzamos portok, valamint a GPIB¹ típusú mérésadatgyűjtő kártyák számára. A *Keithley 2000* mérőműszer egy GPIB típusú mérésadatgyűjtő kártyán keresztül csatlakozik a számítógéphez.

A későbbiekben ezt a programot egyrészt továbbfejlesztettem, hogy együtt tudjon működni az új *Keithley 2410 SourceMeter* áram- és feszültségforrással valamint mérőműszerrel, másrészt pedig az általánosabban elterjedt MATLAB[®] környezetben újraírtam és kibővítettem különböző ábrázoló és kiértékelő funkciókkal.

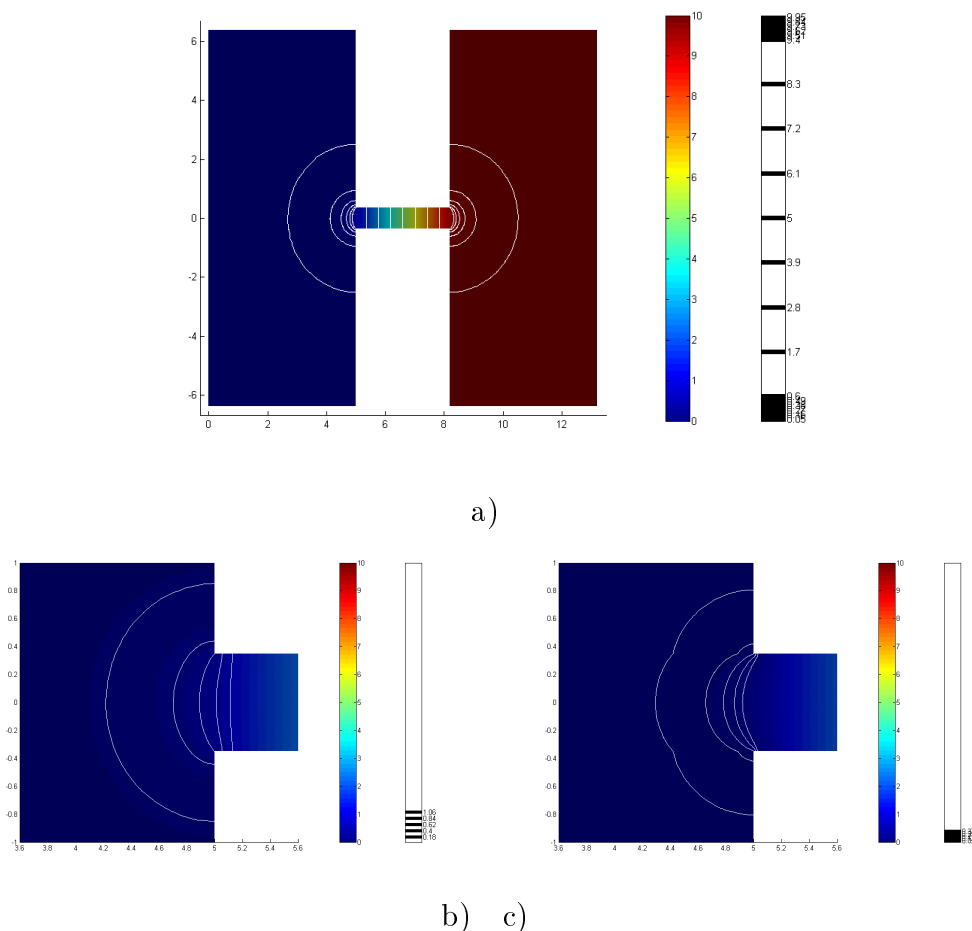
4.2.6. A mérőcella kalibrációja. A parazita-feszültségesések számítása

Első lépésként kalibráltuk a készüléket. 0,001 M-os majd 0,01 M-os KCl oldattal U-I karakterisztikákat vettünk fel gél nélkül. Erre azért volt szükség, hogy kiszámítsuk a parazita (de elkerülhetetlen) ohmikus feszültségesést a feszültségmérő elektród és a kapilláris vége között, ahol a gélhenger kezdődik. A gélen eső valódi feszültség kiszámításához a mért értéket korrigálni kell ezekkel a nemkívánatos feszültségesésekkel. A feszültségmérő elektródok közötti összes (teljes) ellenállást könnyen kiszámíthatjuk a mért feszültségből U_M és áramerősségből I , $R_T = U_M/I$. Ez az összellenállás három sorbakötött ellenállás összegeként adódik: két szimmetrikus ellenállás, amelyek az elektródok és a kapilláris vége közötti elektrolitos kapcsolatot jelölik és a harmadik maga a kapilláris ellenállása. Amikor a teljes készüléket ugyanazzal az elektrolitoldattal töltjük fel, amely állandó vezetőképességgel rendelkezik, akkor a feszültségeloszlás a mérőcellában, valamint az ellenállások aránya, pusztán a mérőcella geometriájából is számítható a vezetőképesség ismerete nélkül. Egy ilyen numerikus feszültségeloszlás-számítási eredmény látható a 4.2. ábrán, amelyet a FEMLAB[®] program² [FEMLAB (1997-2005)] felhasználásával készítettünk. Egy végeelem két ekvipotenciális felület közötti relatív ellenállását (az adott ellenállást az összellenálláshoz viszonyítva) ki

¹General Purpose Interface Bus, IEEE 488.1 szabványú adatátvitel

² A MATLAB Parciális Differenciálegyenletek (PDE) programcsomagjából nőtte ki magát önálló szoftverré, amely a végeelem-módszeren alapul: innen a Finite Element Method LABoratory

4.2. Kísérleti rész



4.2. ábra. Numerikusan számított ekvipotenciális felületek (keresztmetszeti kép) a) mérőcellában, b) és c) a kapilláris szája körül. a) és b) esetben a mérőcella egészében ugyanaz az oldat van (vezetőképessége mindenhol azonos). c) esetben a kapillárisban egy hosszú gél van, amely vezetőképessége negyedakkora, mint a környező oldaté. A gél mindkét oldalán kilóg a kapillárisból 5-5 mm-t. Az ábrán a méretek mm-ben vannak megadva. A színskála a feszültséget jelöli 0 és 10 V között. Az egyes ekvipotenciális felületek közötti feszültségkülönbség a) 1,1 V belül és 0,11 V a kapillárison kívül, b) egyformán 0,22 V és c) egyformán 0,08 V.

lehet számítani a végeelem feszültségkülönbségét a teljes feszültségkülönbséghez viszonyítva. A kapillárisnak nem „sík”, hanem „görbült” vége van, mivel az ekvipotenciális felületek görbültek a kapilláris végénél (ld. 4.2. ábra b) része). Egy

4. fejezet. Fixált töltések kvantitatív meghatározása

KCl koncentráció	Elektrolit a kapillárisban	Gél a kapillárisban
0,001 M	78,1 k Ω	88,6 k Ω
0,01 M	8,28 k Ω	10,3 k Ω

4.1. táblázat. A különböző mérési feltételekhez tartozó parazita-ellenállások

ilyen görbült végű kapillárisra egy ekvivalens hossz is számítható: ez egy azonos ellenállású, de sík végű kapilláris hosszaként adódik. Az eredmény 3,3 (3,29) mm-re adódik, ami, a 3,2 mm hosszú kapillárist tekintve 0,1 mm eltérést jelent a görbült felületből adódóan, azaz oldalanként csupán 0,05 mm.

Ha a kapillárisba gélt rakunk, amelynek vezetőképessége eltér a környezetétől, a kapilláris vége körül a feszültségeloszlás és az ekvipotenciális felületek alakja is kissé megváltozik (ld. 4.2. ábra c) része). A kapilláris ekvivalens hossza is nagyobb lesz ebben az esetben: 3,32 mm. Mindamellett ezek a korrekciók jóval a kísérleti hibán belül találhatóak. A numerikus modellszámítás alapján azonban a feszültségelektrod és a kapilláris szája közötti ellenállás megnő a géles esetben a nem géleshez képest, mivel a gél nagyobb fajlagos ellenállása miatt a feszültségeloszlás megváltozik. Ezt a különbséget pontosan ki lehet számítani a mért összellenállásból az A.1. függelék alapján. Utolsó lépésként a három ellenállás valódi értékét meghatároztuk a mért összellenállásból a számított relatív ellenállások segítségével. A számításainkban használt parazita-ellenállásokat a 4.1. táblázatban összegeztük.

Amint látható, ha gél van a kapillárisban a parazita-ellenállások valamivel nagyobbak (részletesebben ld. az A.1. függelékben). A 4.1. táblázatbeli adatokat felhasználva, valamint a mérésekben a mérőcellán átfolyó áram segítségével az adott méréshez a mért feszültségből kiküszöböltük a parazita-feszültségesést, így megkaptuk a valódi (nettó) feszültséget, ami csak a kapillárison, illetve a gélhenngerrel töltött kapillárison esett. Minden mért feszültséget ily módon korrigáltunk, azaz az ábrákon a nettó feszültséget ábrázoltuk. A korrekció mindig kevesebb volt, mint a mért feszültség 20%-a, és általában kb. 10% körül mozgott.

4.2.7. A gélhengerek U-I karakterisztikájának mérése. A relaxációs idő és a kapilláris geometriája

A gél teljes beduzzadása után az U-I karakterisztika felvétele még mindig nem volt egy gyors művelet. A mérési hibán belül (amikor egy adott feszültségen az egyirányú változás megállt) az aszimptotikus áram eléréséhez 1-2 óra szükségeltett. Minderre azért volt szükség, mivel egy nyílt kapilláris diffúziós időállandója, τ , kb. 1000 ms, ($\tau = L^2/\pi^2 D$), feltéve, hogy a diffúziós állandó, $D=10^{-5}$ cm²/s értékű. A karakterisztikán egy ponthoz tartozó állandósult érték eléréséhez szükséges idő alapvetően lecsökkenthető (egy óra alá) ha a mérést a legpozitívabb, vagy legnegatívabb feszültségről csökkentjük 0-ra. Ezzel a módszerrel az első mérési pont beállása is 2-3 órát vett igénybe, de a többi pontnál jóval gyorsabban beállt az egyensúlyi érték.

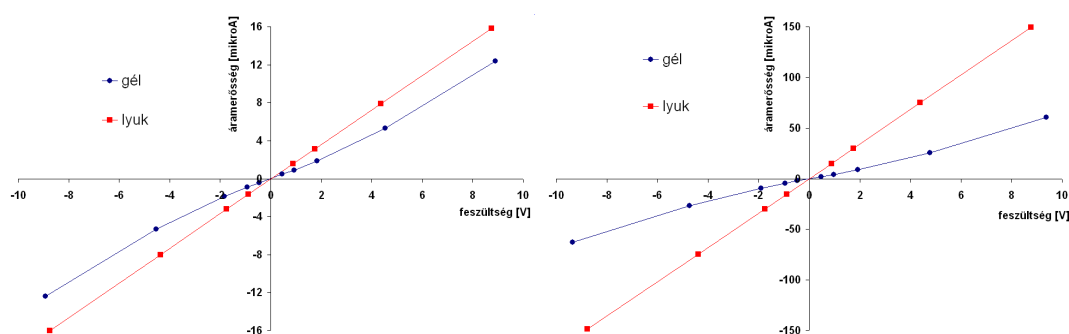
Ezeket az időrabló folyamatokat nagy mértékben fel lehetne gyorsítani azzal, ha a kapilláris aktív hosszát lecsökkentenénk, pl. a két oldatteret elválasztó PVC korong falvastagságát csökkentenénk. Pusztán technikailag egy nagyságrendnyi hosszcsökkentés (ami két nagyságrendnyi relaxációs időbeli csökkenést eredményezne) még lehetséges lenne, hiszen a 0,3 mm-es PVC korong még elég erős. Másrészt viszont a kapilláris méretaránya (hossz/átmérő arány, ami a jelen kísérleteknél 3,2:0,7) is lecsökkenne, ha a gélhenger átmérője ugyanakkora maradna. Kisebb méretarányok esetén a kapilláris polarizált részének relatív ellenállása a teljes készülék ellenállásához képest túl kicsi lenne, és a kapilláris szája körüli bizonytalanságok is sokkal nagyobb szerepet kapnának. Ezt elkerülendő a gél átmérőjét is le kellene csökkenteni. Ennek a csökkentését viszont, a jelenlegi gélhenger-készítési technikánkkal nem lehet véghezvinni. (Ilyen célú kísérletekkel a 9. fejezet foglalkozik.)

4.3. Eredmények és értékelés

4.3.1. A PVA gélhenger és a kapilláris U-I karakterisztikája különböző KCl koncentrációjú oldatokban

A gél és az üres lyuk (kapilláris) U-I karakterisztikája a 4.3. ábrán látható. A 0,01 M-os KCl oldat vezetőképessége 25 °C-on 1,41 mS/cm [Lide (1999-2000)], viszont egy 3,2 mm hosszú és 0,7 mm átmérőjű kapilláris ohmikus ellenállása 58,8 k Ω kellene legyen, ha a fenti oldat tölti ki (vagy 60,7 k Ω , ha a kapilláris ekvivalens hossza 3,3 mm). A mért érték valamivel kevesebb: 58,4 k Ω (ld. 4.3. ábra b) része). Ennek a kis különbségnek 1 °C hőmérsékletkülönbség, vagy egy 0,01 mm-rel nagyobb átmérőjű kapilláris (0,70 mm a fúró névleges átmérője csupán)

lehet az oka. Mindazonáltal, az ellenállás értékében ennek a kis bizonytalanságnak nincs hatása az eredményeink kiértékelésekor, mivel a vezetőképességnek nem az abszolút hanem a relatív értéke számít. Egy ilyen relatív érték például a 0,01 M-os



4.3. ábra. A gélhenger aszimptotikus U-I karakterisztikája. A KCl elektrolit koncentrációja: a) 0,001 M-os, b) 0,01 M-os. Összehasonlítás végett a lyuk (amikor a gél nélkül a kapilláris csak az elektrolittal van töltve) karakterisztikáját is ábrázoltam mindkét ábrán.

és a 0,001 M-os KCl oldattal töltött kapilláris vezetőképességének aránya. Ezen arány elméleti értéke 9,6, amit a vezetőképességi adatokból lehet kiszámítani [Lide (1999-2000)]. A mért érték a 4.3. ábra alapján 9,4-re adódik. A kis eltérés annak tulajdonítható, hogy a 0,001 M-os oldatnak kicsivel nagyobb volt a vezetőképessége, valószínűleg a beoldódott széndioxidtól. (A CO_2 az oldatok készítése közben oldódhat bele a laboratóriumi levegőből.) A 0,01 M-os oldatba beoldódó hasonló mennyiségű CO_2 hatására létrejövő vezetőképesség-változás arányosan kisebb. A legfontosabb a gél vezetőképességének (vagy ellenállásának) aránya a két különböző oldatban. A gél ellenállása (a lineáris $-1 \dots 1$ V tartományban) 996 k Ω a 0,001 M-os KCl-ben, és 234 k Ω a 0,01 M-os KCl-ben. Azaz a vezetőképesség megnőtt kb. $4,26 \pm 0,1$ szorosára. (Ez a kísérleti hiba főleg a laborhőmérséklet ingadozásának tulajdonítható a két mérés között. Vigyáztunk, hogy ez az ingadozás ne haladja meg a ± 1 °C-ot.)

4.3.2. A fixált töltés koncentrációjának számítása a mért U-I karakterisztikákból

Ahogy a 4.3. ábrán látható az U-I karakterisztika relatív kis feszültségeknél (a 4.3. ábrán $-1 \dots 1$ V között) egyenessel közelíthető. Ebben a feszültségtartományban a koncentrációs-polarizáció hatása elhanyagolható és a gélen belül az ionkoncentrációk homogénnek tekinthetők. A karakterisztikának ebből a lineá-

4.3. Eredmények és értékelés

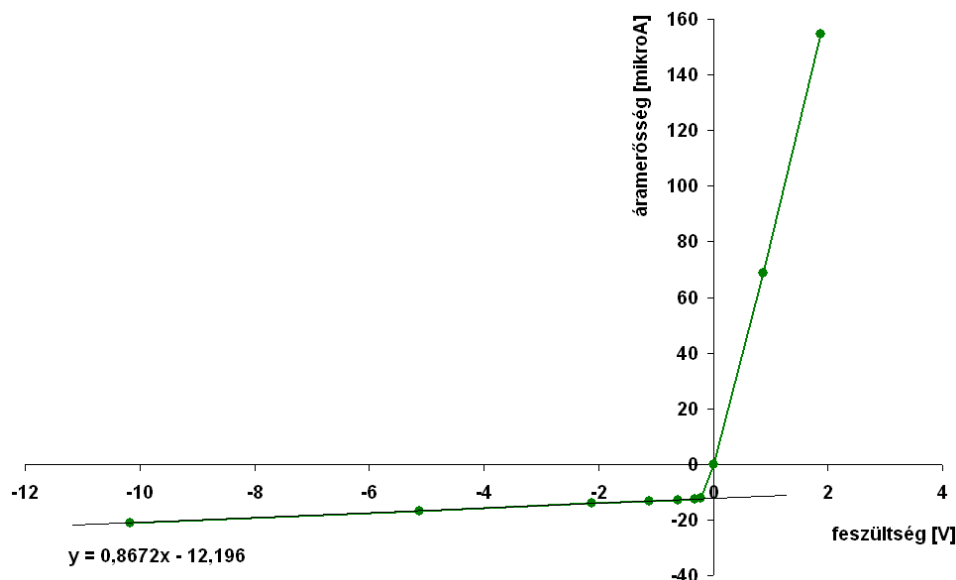
ris szakaszából számítható a vezetőképesség, valamint a gélben található fixált ionok koncentrációja. A gél vezetőképessége a mozgékony ionoknak tulajdonítható, amelyek koncentrációját egyrészt a külső elektrolitok, másrészt a gélben található fixált ionok határozzák meg. Ezáltal a különböző elektrolitkoncentrációkkal végzett gél-vezetőképességi mérések a gélben található fixált töltések koncentrációjáról adnak információt. Az A.2. függelékben levezettünk egy képletet (a Donnan egyensúlyra illetve az elektroneutralitási feltételre alapozva), amely alapján a két különböző elektrolitkoncentrációval (c_{01} és c_{02} koncentrációk) mért gél-vezetőképességek aránya, α , kifejezhető:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{02}}{a_F}\right)^2} - 0,02}{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{01}}{a_F}\right)^2} - 0,02}, \quad (4.1)$$

ahol a_F a fixált töltések koncentrációja. α -t kiszámítva a mérésekből (itt $4,26 \pm \pm 0,1$, amit a 4.3. ábrából számítottunk) a fenti képlettel kiszámítottuk a fixált töltés koncentrációját, amelyre $a_F = 4,45 \pm 0,15 \times 10^{-3}$ M adódott.

4.3.3. A fixált töltés koncentrációjának számítása a sav-bázis dióda karakterisztikájából

Egy másik módszer, amivel meg lehet még határozni a fixált töltések koncentrációját egy adott gélben, hogy megmérjük a sav-bázis diódában az U-I karakterisztikáját [Hegedűs et al. (1996)]. Ezért ugyanazt a gélhengert használtuk, de most a két oldattér rendre 0,1 M-os KOH-t és 0,1 M-os HCl-t tartalmazott, amelyeket a gélhenger kötött össze. Ezen rendszer U-I karakterisztikája a 4.4. ábrán látható. Nyitóirányban a lúgos oldattérből K^+ ionok, a savas oldattérből Cl^- ionok vándorolnak a gélbe a külső elektromos térerősség hatására és ott egy jól vezető KCl oldatot alkotnak. Azaz, az U-I karakterisztika pozitív ága hasonlít ahhoz, amikor mindkét oldalon 0,1 M-os KCl oldat van: az áram a feszültséggel lineárisan nő. Záróirányban viszont más a helyzet: ekkor a OH^- és H^+ ionok vándorolnak a gélbe, ahol ezek rekombinálnak. Ennek eredményeként egy vékony, tiszta vizes zóna alakul ki, amelynek a vezetőképessége rendkívül alacsony. Azaz - fixált töltés hiányában - az elmélet egy kicsi és feszültségfüggetlen (azaz gyakorlatilag állandó) áramerősséget jósol az U-I karakterisztika negatív ágára. Mindazonáltal, ha fixált töltés található a gélen, akkor a konstans mellett még egy áramkomponens jelenik meg, ami a feszültséggel növekszik. Ebben az esetben úgy találtuk, hogy az U-I karakterisztika meredeksége arányos a fixált ionok koncentrációjával [Hegedűs et al. (1996)]. (A vezetőképesség-növekedés a mozgékony ellenionoknak tulajdonítható, amelyek elszennyezik az egyébként nagy



4.4. ábra. Az 4.3. ábrához használt gélhenger U-I karakterisztikája sav-bázis diódként üzemeltetve. Itt 0,1 M-os KOH és 0,1 M-os HCl oldatokat köt össze a gélhenger.

ellenállású tiszta víz zónát. Ekkor már az elektromos tér nem képes eltávolítani az összes mozgékony iont, mivel az elektroneutralitás sérülne, ha a fixált töltések magukra maradnának.) Kutatócsoportunk megmutatta, hogy a fixált töltések koncentrációja, a_F , kiszámítható s_R -ből, ami az U-I karakterisztika záróirányának meredekség/tengelymetszet hányadosa, az alábbi képlet segítségével:

$$a_F = 2 \cdot \left(1 + \frac{D_{OH}}{D_H}\right) \cdot c_0 \cdot s_R, \quad (4.2)$$

ahol c_0 most a sav vagy bázis koncentrációja (0,1 M-os jelen esetben), D_{OH} és D_H a hidroxid- és hidrogénionok diffúziós együtthatója. Behelyettesítve a fenti képletbe az 4.4. ábra adatait a fixált töltés koncentrációjára $5,7 \times 10^{-4}$ M adódik¹. A sav-bázis dióda módszerrel számított $5,7 \times 10^{-4}$ M-os fixált töltés koncentráció

¹ A 4.4. ábrán az U-I karakterisztika meredeksége záróirányban 0,867 mA/V, míg a tengelymetszete (a karakterisztika lineáris része alapján a 0 feszültségre extrapolált áramerősség-érték) 12,2 mA. Dimenziómentes feszültséggel számítva (ahol egy egység 25,7 mV) és figyelembe véve, hogy $D_{OH}/D_H = 0,565$ a relatív meredekség $s_R = 1,83 \times 10^{-3}$, azaz a fixált anionok koncentrációja $a_F = 5,7 \times 10^{-4}$ M. Még azt is feltételeztük, hogy a gélben és a szabad folyadékban a diffúziós állandók aránya azonos (erről ld. még az A.2. függelék).

4.3. Eredmények és értékelés

egy nagyságrenddel kisebb, mint a $4,45 \times 10^{-3}$ M-os érték, amit a KCl oldatokban mért U-I karakterisztikák alapján számítottunk.

5. fejezet

Fixált savas csoportok pK értékének meghatározása

5.1. A két módszerrel mért fixált töltés koncentrációk közötti eltérés oka. A gélben az ionizálható csoportok pK értékének kiszámítása

A két módszerrel mért fixált ionos csoport koncentrációk közötti eltérést a két mérés közötti pH különbséggel lehet magyarázni, és fel lehet használni ahhoz, hogy meghatározzuk az ionizálható csoportok forrásának, a gyenge savnak a pK értékét. Ezért feltehetjük, hogy a KCl oldatban gyakorlatilag minden fixált savas csoport disszociált állapotban van, ezért a fixált anionok koncentrációja közelítőleg megegyezik a fixált csoportok koncentrációjával, mivel a KCl oldat pH-ja 5,6 és 6 közötti (a kis mennyiségű beoldódott CO₂ miatt) és ezen a pH-n egy 4-es pK érték körüli sav gyakorlatilag teljesen disszociált állapotban van. Ez belátható a következő összefüggés segítségével:

$$K_d = \frac{c_H \cdot a_{F1}}{c_{HA1}} \Rightarrow \log \left(\frac{c_{HA1}}{a_{F1}} \right) = pK - pH = 4 - 6 = -2$$

K_d itt a gyenge sav disszociációs állandója, a_{F1} a gélben lévő fixált anionok koncentrációja a KCl oldat esetén és c_{HA1} a nem disszociált karboxilcsoportok összkoncentrációja. Látható, hogy a c_{HA1}/a_{F1} arány a pH-tól függően 0,01 és 0,03 között van. Ezáltal jó közelítés azt feltételezni, hogy

$$c_T \approx a_{F1}$$

5.1. A két módszerrel mért fixált töltés koncentrációk közötti eltérés oka. A gélben az ionizálható csoportok pK értékének kiszámítása

ahol

$$c_T = c_{HA} + a_F$$

azaz c_T egy állandó mennyiség, a disszociált és a nem disszociált karboxilcsoportok koncentrációja. A sav-bázis dióda kísérleteknél azt feltételezzük, hogy a nagy ellenállású rétegben csak hidrogénionok és fixált anionok vannak a_{F2} koncentrációban. (A hidroxidion koncentrációját ebben a zónában elhanyagolhatjuk.) Ez esetben az elektroneutralitási feltétel alapján

$$a_{F2} \approx c_{H2}$$

Figyelembe véve, hogy c_T független a disszociációfoktól felírhatjuk

$$c_{HA2} = c_T - a_{F2} \approx a_{F1} - a_{F2}$$

Ebből következik, hogy

$$K_d = \frac{c_H \cdot a_{F2}}{c_{HA2}} \Rightarrow pK = \log(a_{F1} - a_{F2}) - 2 \cdot \log(a_{F2}) \quad (5.1)$$

A méréseink alapján KCl oldatban a gélben található fixált anion koncentrációja $a_{F1} = 4,45 \times 10^{-3}$ M, míg a sav-bázis dióda mérések esetén csupán $a_{F2} = 5,7 \times 10^{-4}$ M. Ebből a gélben lévő fixált savas csoportok pK-jára 4,08 jön ki, felhasználva (5.1)-t. Ez az érték elég közel van a 4-hez, a karboxilsav-csoportokkal ellátott PVA láncokkal mért átlagos pK értékhez [Paradossi et al. (2002)]. Ebből következik, hogy ez az eredmény jól alátámasztja azt a feltételezést, miszerint a PVA gélben található fixált anionok disszociált karboxilsav csoportok (ld. még 3.3.3).

A fenti eredményt kis mértékben befolyásolhatja a gél duzzadása és a felhasznált analitikus képlet pontossága.

A gél duzzadása a sav-bázis dióda lúgos oldalán valamennyire módosíthatja a számított pK értéket, mivel a duzzadás hatására az ionok mozgékonyasága megnő és a fixált töltések koncentrációja lecsökken. Mindazonáltal ez a két hatás nagyon kicsi a sav-bázis dióda neutrális zónájában, továbbá a vezetőképességre gyakorolt hatásuk is ellentétes.

Az analitikus képlet pontosságának vizsgálatát, külön, a következő fejezetben tárgyaljuk.

5.2. Az analitikus közelítésekkel nyert eredmények összehasonlítása a numerikus modellszámítási eredményekkel

A sav-bázis diódás mérések értékelése, amely a probléma közelítő analitikus megoldásán, valamint a fixált töltés koncentrációjának kiszámításán alapul, 3 főbb egyszerűsítést alkalmazott:

- a Poisson egyenlet alkalmazása helyett elektroneutralitást tételeztünk fel,
- a hidrogén- és hidroxidionok rekombinációs reakciójával való számítások helyett ezen sav-bázis reakció egyensúlyát tételeztük fel, valamint
- legfontosabbként a gélt három zónára osztottuk és mindháromban lineáris koncentrációprofilot feltételeztünk (baloldalon a savas zóna, gyengén savas zóna közepén és a lúgos zóna a dióda jobboldali részén, ld. 5.1. ábra a) része).

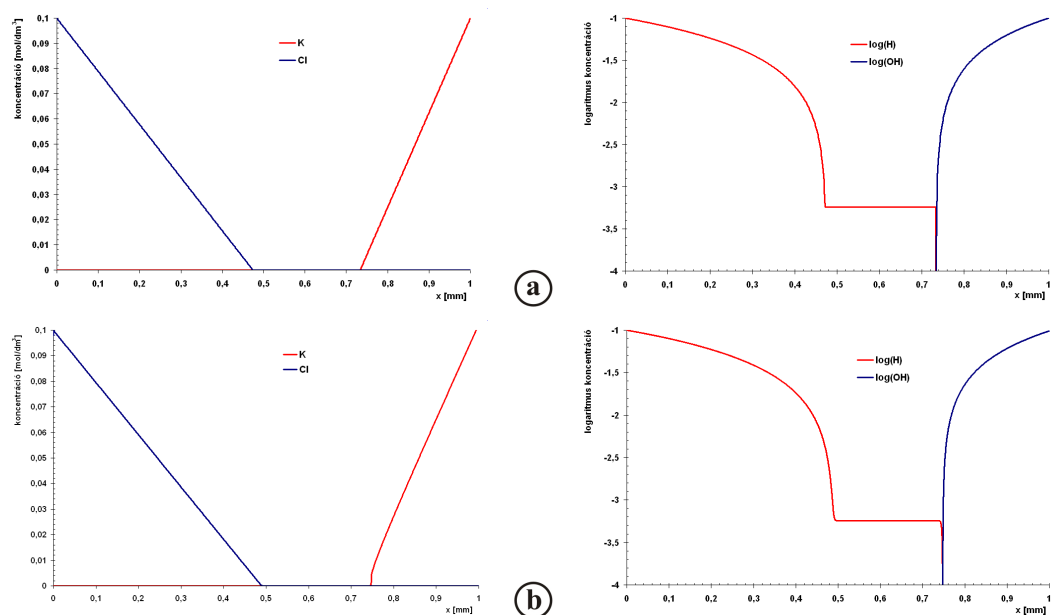
A közelítések helyességének vizsgálata érdekében numerikus modellszámításokat is végeztünk az IonLab program [Šnita and Marek (2002-2004)] segítségével, amely az alapegyenleteken alapul a fenti egyszerűsítések nélkül. A modellszámítás eredményei az 5.1. ábra b) részén láthatóak. A közelítő analitikus számítás alapja az, hogy mivel az elektromos áramsűrűségnek, i , mind a három régióban ugyanannyinak kell lennie, mindegyikben külön kifejezés adja meg az értékét [Hegedűs et al. (1996)]:

$$\frac{i}{F} = \frac{2 \cdot D_H \cdot c_0}{\Delta x_H} = \frac{2 \cdot D_{OH} \cdot c_0}{\Delta x_{OH}} = \frac{D_H \cdot a_F \cdot \Delta \varphi}{\Delta x_{WA}}$$

ahol a savas zóna hossza, Δx_H , valamint a gyengén savas és a lúgos zónák hossza (rendre Δx_{WA} és Δx_{OH}) az egydimenziós sav-bázis dióda teljes hosszát adják ki (itt 1 mm). (A hidrogén- és hidroxidionok diffúziós együtthatói rendre $D_H = 9,31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{OH} = 5,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_0 = 0,1 \text{ M}$, $\Delta \varphi$ pedig a dimenziómentes feszültség, $\Delta \varphi = \Delta U \cdot F/RT$, és F a Faraday szám.) Látható, hogy az analitikus közelítések eredményei elég jól közelítik a numerikus modellszámításokét. A zónák hossza például egész jól egyezik:

Δx_H	(μm):	471 (anal. közelítés),	488 (numerikus)
Δx_{WA}	(μm):	262 (anal. közelítés),	258 (numerikus)
Δx_{OH}	(μm):	267 (anal. közelítés),	254 (numerikus)

5.2. Az analitikus közelítésekkel nyert eredmények összehasonlítása a numerikus modellszámítási eredményekkel



5.1. ábra. Az 1 mm hosszú és $c_T = 4,45 \times 10^{-3}$ M, $pK = 4,08$ -as ionizálható fixált töltést tartalmazó sav-bázis diódára számított koncentrációprofilok. a) analitikus közelítéssel, b) numerikus modellszámításokkal számítva. 0,1 M-os HCl a baloldalon ($x=0$) és 0,1 M-os KOH a jobboldalon ($x=1$).

A kis eltérés nagyrészt egy nagyon vékony rekombinációs zónának tulajdonítható a gyengén savas és a lúgos zóna határán, amelyet az analitikus közelítés nem vesz figyelembe. Az U-I karakterisztika záróirányú meredekségét és tengelymetszetét összehasonlítva:

meredekség	$(\mu A V^{-1} mm^{-2})$:	19,94 (anal. közelítés),	19,96 (num.)
tengelymetszet	$(\mu A mm^{-2})$:	281,5 (anal. közelítés),	267,1 (num.)

Amint látható, a meredekség elég jól egyezik, de a tengelymetszet közelítő értéke kb. 5%-kal nagyobb, mint a pontos numerikus érték. (Ennek az eltérésnek az az oka, hogy az analitikus közelítés elhanyagolja e rekombinációs zónát.) Így tehát a sav-bázis dióda középső zónájában a fixált töltés koncentrációját is (amelyet a meredekség/tengelymetszet arányból számítottunk) 5%-kal alábecsültük. Ezzel a korrekcióval a számított pK érték is módosul egy kicsit, 4,08-ról 4,03-ra, így még közelebb van a várt $pK=4,0$ értékhez.

6. fejezet

Újfajta elektrolit diódák

6.1. Típusok

Újfajta elektrolit diódákat hoztam létre. A diódakarakterisztika aszimmetriájának oka szerint az alábbi csoportosítás lehetséges:

- aszimmetrikus keverést alkalmazó diódák
- gyenge savat és gyenge lúgot tartalmazó diódák.

6.2. Aszimmetrikusan kevert határrétegekkel rendelkező elektrolit dióda. A keverés hatása az anódos és a katódos határrétegben

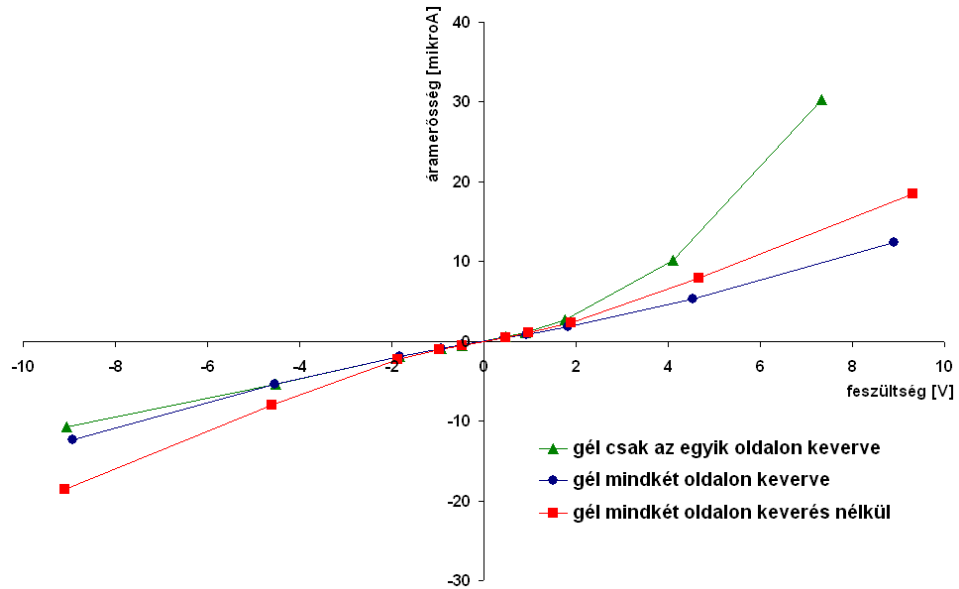
Felvettük a gél KCl oldatbeli U-I karakterisztikáját mindkét elektrolitoldatot erőteljesen keverve (ld. 4.3. ábra), a 4.2.3. részben leírt készülékkel. Az erőteljes keverés miatt az U-I karakterisztikák lineárisak a $(-1 \dots 1 \text{ V})$ tartományban, amely azt bizonyítja, hogy a koncentrációs-polarizációs hatásokat gyakorlatilag kiküszöböltük ebben a feszültségtartományban. Mindazonáltal, nagyobb feszültségek esetén ($+5 \text{ V}$ fölött vagy -5 V alatt különösképpen) egy erős eltérés látható az egyenestől. Ez jelzi a koncentrációs-polarizációs jelenségek létrejöttét. Általánosan elfogadott nézet, hogy a jelenség eredete - a gél két oldalán elhelyezkedő - nem kevert (stagnáló) határrétegekben rejlik. Mivel a gélben fixált negatív ionok vannak a káliumion átviteli száma belül nagyobb, mint a kloridioné. Másrészt, szabad folyadékban a két átviteli szám majdnem megegyezik. A koncentrációs-polarizációt ez a transzportszámbeli ugrás idézi elő az oldat - gél határfelületen a

6.2. Aszimmetrikusan kevert határrétegekkel rendelkező elektrolit dióda. A keverés hatása az anódos és a katódos határrétegben

polarizáló áram hatására. A katódos határrétegben (a katód oldali határréteg) az elektrolit felszaporodik, míg az anódos határrétegben az elektrolit elszegényedése várható.

Szimmetrikus mechanikai keverés esetén nem várható jelentős különbség a katódos és az anódos határréteg vastagsága között. Ilyen esetben az anódos régióban fellépő koncentrációs polarizáció egy polarográfiás határáramot eredményezne [Rubinstein et al. (1997)]. Ezáltal egy csökkenő meredekségű, majd egy állandó határáramhoz tartó U-I karakterisztika várható. A mérési megfigyelés ezzel pont ellenkező: az U-I karakterisztika meredeksége nő a feszültséggel és ezáltal a határáram kialakulása nem tapasztalható. Nyilvánvaló tehát, hogy a szimmetrikus határrétegek feltételezése nem érvényes: valamilyen ismeretlen perturbáló hatás jelentősen lecsökkenti az anódos határréteg szélességét és/vagy ellenállását. Ezen megfigyelés megmagyarázására azt javasoltuk [Iván et al. (2002)], hogy az anódos határrétegben elektrokonvekció lép fel [Rubinstein and Zaltzman (2000)]. Egy ilyen keverő hatás képes lehet az oldat főtömegéből a határrétegbe sót keverni, ezáltal visszaállítva ott, ha részben is, az eredeti sókoncentrációt. Tehát így az elektrokonvekció lecsökkentheti az egyébként nagy ellenállású anódos határréteget.

Az új készülékünkkel, (4.1. ábra), a fenti elektrokonvekció kísérletes ellenőrzése lehetségessé vált. Ezzel a készülékkel a keverést csak az egyik vagy csak a másik oldattérre korlátozhatjuk. Ily módon külön meg lehet vizsgálni a keverés hatását az anódos és a katódos határrétegben. Egy ilyen mérés eredményét mutatja a 6.1. ábra. Itt a gél U-I karakterisztikáját ábrázoltuk 0,001 M-os KCl oldatban, amikor az egyik oldattér van csak keverve. A mérés kivitelezése során csak az egyik oldali oldattér volt keverve, de az elektromos polaritás megváltoztatásával a kevert határréteg anódos vagy katódos lehetett. A 6.1. ábrán az alábbi előjelkonvenciót alkalmaztuk: pozitív a polaritás, ha a kevert oldattér a pozitív. Összehasonlításként az ábrán láthatóak még azok a mérések is, amikor mindkét, illetve amikor egyik határrétegben sem volt keverés. A szimmetrikus keveréssel kapott U-I karakterisztikák páratlan függvények: a polaritástól csupán az áram előjele függ, annak abszolút értéke nem. Másrészt, amikor csak az egyik oldalon kevertünk az áramerősség nagyobb volt pozitív polaritásirányban, mint negatívban. Ez azt jelenti, hogy egy olyan elektrolit diódát kaptunk, amely aszimmetriájának forrása az aszimmetrikus keverés. Ennek a dióda jellegű viselkedésnek a kvalitatív magyarázata arra a kézenfekvő feltételezésre alapozható, hogy a nem kevert oldattérhez tartozó határréteg szélesebb lesz, mint az amelyik a kevert mellett található. Ezáltal, ha pozitív a polaritás sófelszaporodás jön létre a széles, keveretlen katódos határrétegben. Ez a nagyobb koncentráció bejut a gélbe és megnöveli a vezetőképességét. Ugyanakkor a jól kevert anódos határrétegben a só koncentrációja nem csökken számottevően. Ennek eredményeként az áram jelentősen megnő ahhoz képest, amikor mindkét oldal keverve van. Ez látható is



6.1. ábra. Az aszimmetrikus keverés hatása a gél U-I karakterisztikájára. Pozitív a polaritás, ha az anódos oldatteret keverjük. Az ábrázoláshoz alkalmaztam a 4.2.6 -ban leírt feszültségkorrekciót is.

a 6.1. ábrán ahol a növekedés akár 100%-nyi is lehet. Amikor pedig a polaritás negatív, az anódos határréteg lesz a keveretlen, a sóban elszegényedő zóna kiszélesedik megnő az ellenállása. Ugyanakkor a jól kevert katódos határrétegben nem tud a só felszaporodni. Ennek következtében az áramnak jelentősen csökkennie kell, ahhoz képest, amit szimmetrikusan kevert határrétegek esetén kapunk. Az elvárásokkal szemben az 6.1. ábrán láthatóan csak nagyon kicsit csökken a mért áram: kb. 10%-nyi vagy kisebb a csökkenés, még a legnagyobb feszültségeken is, ahol a koncentrációs polarizáció maximális. Ezt az eredményt azonban össze lehet egyeztetni az elektrokonvekciós elmélettel: amikor mechanikusan csak a katódos határréteget keverjük az anódos oldalt a feltételezett elektrokonvekció keveri, ezáltal a mért áramerősség értéke hasonló lesz ahhoz, amikor mindkét oldalt keverjük.

Ily módon megérthetjük, hogy ezen aszimmetrikusan kevert elektrolit dióda U-I karakterisztikája negatív polaritásirányban egybeesik a mindkét oldalon kevert gélhenger U-I karakterisztikájával. Ugyanezt a logikát követve azt várhatjuk, hogy pozitív polaritásirányban a dióda karakterisztika egybeesik az egyik oldalon sem kevert gélhenger U-I karakterisztikájával. De itt nem ez a helyzet: amint az a 6.1. ábrán látható a keverés nélküli gélhenger U-I karakterisztikája messze nem

6.2. Aszimmetrikusan kevert határrétegekkel rendelkező elektrolit dióda. A keverés hatása az anódos és a katódos határrétegben

egyezik meg a diódáéval pozitív polaritásirányban. Ezáltal az elektrokonvekciós elméletet finomítani kell (pl. az elektrokonvekció csupán lokális keverést biztosít, amely a gél közvetlen környezetére szorítkozik csak, tehát nem tudja megkeverni a teljes anódos határréteget), vagy egyéb elméleteket kell kidolgozni, mint például a fixált töltés inhomogén eloszlással rendelkezik.

7. fejezet

Gyenge sav - gyenge lúg diódák elmélete

7.1. Bevezető

Mindezidáig a sav-bázis diódák és tranzisztorok erős savat és erős lúgot tartalmaztak. Azonban a legtöbb hidrogél és polimermembrán nem tud - a PVA-hoz hasonlóan jól - ellenállni az erős savnak és az erős lúgnak. Ezeknek az érzékenyebb hidrogéleknek a vizsgálatához a gyenge sav gyenge lúg rendszer használata jelenthet megoldást. Ilyen kellemesebb körülmények azonban még maga a PVA alapú gélek esetén is előnyök lehetnek, mivel az erős savban (0,1 M-os HCl) a glutáraldehid keresztkötések lassú felbomlása észlelhető több nap elteltével.

Mindezek az előnyök ellenére mindeddig még senki sem próbálkozott, hogy gyenge sav - gyenge lúg rendszerrel hozzon létre elektrolit diódát. Talán azt hitték, hogy ezek a diódák rosszul működnének, mivel a hidrogén és hidroxidion koncentrációja nagyságrendekkel kisebb a 0,1 M-os oldatok esetén, mint az erős elektrolitokban.

Jelen fejezetben közelítő analitikus formulákkal, majd a következőben numerikus modellszámítási eredményekkel is megmutatjuk, hogy nem erről van szó: a gyenge savat és gyenge lúgot tartalmazó sav-bázis diódáknak az erős savval és lúggal összehasonlítható áramerősség-feszültség (U-I) karakterisztikája van, ha azonos koncentrációban (pl. 0,1 M) alkalmazzuk azokat.

Ebben a részben - felvázolva az alapegyenleteket - közelítő analitikus formulákat vezetünk le az U-I karakterisztikára, valamint az egyes koncentrációprofilokra a sav-bázis dióda záróirányára. (Jelenleg csak a sav-bázis dióda záróirányú U-I karakterisztikájával foglalkozunk, mivel ez lehet a legtöbb alkalmazási lehetőség fókuszában.) Az általános képleteket mind erős mind gyenge sav és lúg diódákra

7.2. Elmélet

lehet alkalmazni. Végül, az analitikus megoldásra alapozva, U-I karakterisztikákat és ionkoncentráció-profilokat hasonlítunk össze, gyenge (0,1 M-os ammónium-hidroxid és 0,1 M-os ecetsav) és erős (0,1 M-os kálium-hidroxid és 0,1 M-os sósav) elektrolitokra.

A témával foglalkozó numerikus és mérési eredményeket a következő fejezetben (8. fej.) mutatjuk be.

7.2. Elmélet

7.2.1. Alapegyenletek

Az elektrolit dióda modellje egy L hosszúságú egydimenziós gélhenger, amely egy savas és egy lúgos oldatteret köt össze. A diódában (gélhengerben) az egyes komponensek stacionárius koncentrációjának eloszlását egy olyan állandósult állapotbeli reakció-diffúzió egyenletrendszer adja, amelyben az ionos migráció is benne foglaltatik, továbbá szerepel benne a külső elektromos térerősséget leíró egyenlet is. Ezáltal az alábbi alapegyenleteink vannak:

- i. a Nernst-Planck egyenletek,
 - ii. az állandósult állapotbeli anyagmérleg-egyenletek,
 - iii. a reakciósebességi egyenletek, valamint
 - iv. a Poisson egyenlet.
- i. A Nernst-Planck egyenlet az egyes komponensekre

$$-\frac{j_i}{D_i} = \frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{d\varphi}{dx}$$

ahol c_i a moláris koncentráció, D_i a diffúziós együttható, j_i az anyagáram-sűrűség, z_i az i -dik komponens oxidációs száma, és $\varphi = UF/RT$ a dimenziómentes feszültség. (U a valódi feszültség és $RT/F = 25,7 \text{ mV}$ a skálázási faktor $T=25^\circ\text{C}$ -on.) Itt a c_i , j_i és φ mind a hely szerinti változónak, x -nek, függvényei, amely 0 és L között vesz fel értékeket.

ii. Az állandósult állapotban az anyagmérleg-egyenlet minden egyes komponensre

$$\frac{dj_i}{dx} = \sigma_i.$$

iii. σ_i a forrástag az i -dik komponensre.

$$\sigma_i = \sigma_i(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

$$\sigma_i = \sum_k \nu_{ik} r_k,$$

amit a reakciósebességi egyenletek határoznak meg:

$$r_k = r_k(c_1, c_2, \dots, c_n),$$

ahol r_k a k -dik reakció sebessége, és ν_{ik} az i -dik komponens sztöchiometriai együtthatója a k -dik reakcióban (pozitív érték, ha termelődik, negatív érték, ha fogy).

iv. A Poisson egyenlet

$$\epsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = F \sum z_i c_i.$$

ahol ϵ az abszolút permittivitás, és F a Faraday szám.

Megjegyzés: Mind a reakciósebességi, mind a transzportegyenleteknél koncentrációkat használtunk aktivitások helyett. Az egzakt egyenletekben aktivitásoknak kellene szerepelni. Elektrolitoldatok esetén az aktivitási koefficiens a Debye-Hückel elméletből számítható közelítőleg, az ionerősség felhasználásával. Esetünkben, mivel 0,1 M-os egyértékű ionokat tartalmazó oldatokat használunk az aktivitási koefficiens tiszta vizes közeg esetén kb. 0,770 lenne [Atkins (2002)]. A géles közeg természetesen az aktivitási koefficiens további módosulását okozza, amire azonban számszerű adatunk nincs. Amennyiben azonban az aktivitási koefficiens a helytől nagyjából független, akkor konkrét értéke a reakciósebességi állandókba és a diffúziós koefficiensekbe beleolvasztható. Ilyen esetben tehát az elméleti leírás alakilag nem változik, csak az anyagi állandók numerikus értéke lesz különböző. Amit tehát a fenti elméletünk nem vesz figyelembe az az aktivitási koefficiens gradiense, valamint a keresztteffektusok által okozott hatások. A kísérleti és modellszámítási eredményeinket összehasonlítva azonban az derült ki, hogy az aktivitási koefficiens gradiense, valamint a keresztteffektusok nem okoztak észrevehető eltéréseket. Ezért ezekkel a hatásokkal a továbbiakban nem foglalkozunk.

7.2.2. Aszimptotikus U-I karakterisztikák

A Nernst-Planck egyenleteket behelyettesítve az állandósult állapotbeli anyagmérleg-egyenletekbe egy olyan stacionárius állapotbeli reakció-diffúzió-migráció egyenletrendszer (SRDM) kapunk, amelyben az ismeretlen függő változók a koncentrációk és a feszültség. A peremfeltételeket a két kompartmentben található savas és lúgos oldatok koncentrációja, valamint az elektromos feszültségkülönbség adja. Az itt leírt esetben a gélben találhatóak a gyengén savas csoportok, amelyek a fixált anionokat szolgáltatják a gél lúgoldali részében. Ez egy kis mértékben,

7.3. Egy közelítő analitikus megoldás

a Donnan egyensúlyt figyelembe véve, módosítja a peremfeltételeket a gél lúgos oldalán (bővebben a B.4. függelékben).

Ez a peremérték-probléma a Poisson egyenlettel egyértelműen meghatározza a stacionárius koncentráció- és feszültségprofilokat, ezekből pedig az egyes komponensek anyagáram-sűrűsége is következik (a Nernst-Planck egyenlet segítségével). Az egyes komponensek anyagáram-sűrűségéből számítható az áramerősség:

$$i = F \sum z_k j_k.$$

Azaz, megoldva a SRDM rendszert egy adott potenciálkülönbségre U , megkapjuk az i áramerősséget. Ezáltal megkapjuk a dióda U-I karakterisztikáját. Mindazonáltal, az SRDM rendszert tisztán analitikusan nem lehet megoldani, ennek numerikus megoldásával a 8.2. fejezetben foglalkozunk.

7.3. Egy közelítő analitikus megoldás

7.3.1. Az analitikus megoldás levezetéséhez szükséges közelítések és egyszerűsítések

Bár a numerikus megoldást valahogyan mindig meg lehet találni, az analitikus megoldásnak is vannak jól ismert előnyei. Ahhoz, hogy a fent leírt rendszerre levezessük az analitikus megoldást az alábbi három közelítést alkalmazzuk:

- kvázi-elektroneutralitást,
- a kémiai reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetben vannak, valamint
- a dióda, záróirányban, három különböző zónára osztható.

i. *A kvázi-elektroneutralitási közelítés.* Írjuk a Poisson egyenletet a következőképpen

$$\frac{\epsilon}{F} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \sum_{i=1}^n z_i c_i = \sum_{k=1}^m z_k c_k - \sum_{j=1}^l |z_j| c_j,$$

ahol a k index a kationos, a j index pedig az anionos komponenseket jelenti. A $|z_j|$ abszolútértéket azért vezettük be, hogy kihangsúlyozzuk a két szumma közötti különbséget az egyenlet baloldalán. Általában az feltételezhető, hogy a fenti különbség relatíve kicsi a pozitív (vagy a negatív) tagok szummájához képest:

$$\frac{\sum_{k=1}^m z_k c_k - \sum_{j=1}^l |z_j| c_j}{\sum_{k=1}^m z_k c_k} = \varepsilon_{EL} \ll 1,$$

7. fejezet. Gyenge sav - gyenge lóg diódák elmélete

azaz

$$\sum_{j=1}^l |z_j| c_j = (1 - \varepsilon_{EL}) \sum_{k=1}^m z_k c_k \approx \sum_{k=1}^m z_k c_k.$$

Ezt a közelítést gyakran nevezik „elektroneutralitási feltétel”-nek, mivel azt feltételezzük, hogy a pozitív és negatív töltések koncentrációja közelítőleg azonos, ha ε_{EL} egy kis szám. A fentiekből írható:

$$\varepsilon_{EL} = \frac{\epsilon}{F \sum_{k=1}^m z_k c_k} \frac{d^2 \varphi}{dx^2}.$$

Attól még, hogy ε_{EL} egy 1-nél jóval kisebb szám, nem következik, hogy $\varepsilon_{EL} = 0$ lenne. Egy ilyen szigorú elektroneutralitási feltétel azt jelentené, hogy

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 0,$$

azaz, hogy a potenciálgradiens konstans lenne, ami a legtöbb esetben nem igaz, és mi sem ezt alkalmaztuk. Ezért az $\varepsilon_{EL} \ll 1$ feltételezésnek egy jobb elnevezés a kvázi-elektroneutralitás. (Ez a kifejezés azt jelenti, hogy közel vagyunk az elektroneutralitáshoz, de mégsem teljesül tökéletesen a feltétel.)

ii. *A kvázi-egyensúlyi helyzet közelítés.* Vizsgáljuk meg az állandósult állapotbeli anyagmérleg-egyenletet, pl. a hidrogénionra a gyenge sav disszociációs reakciójában:

$$\frac{dj_H}{dx} = \sigma_H = k_f c_{HA} - k_b c_{H^+} c_A,$$

ahol c_{HA} , c_H és c_A sorban a disszociálatlan savnak, a hidrogénionnak, és a savionnak jelölik a koncentrációját. A k_f a disszociációs reakció sebességi állandója és k_b a visszafelé menő reakcióé. A kvázi-elektroneutralitási közelítésben leírtakhoz hasonló megfontolást alkalmazva azt feltételezzük, hogy az oda és visszairányú reakciók sebességei közötti különbség relatíve kisebb a pozitív taghoz viszonyítva:

$$\frac{k_f c_{HA} - k_b c_{H^+} c_A}{k_f c_{HA}} = \varepsilon_R \ll 1,$$

$$\frac{c_{H^+} c_A}{c_{HA}} = K (1 - \varepsilon_R) \approx K,$$

ahol $K = k_f/k_b$ a reakció egyensúlyi állandója. Ez a kvázi-egyensúlyi helyzet, amely ε_R kis értékeire teljesül

$$\varepsilon_R = \frac{1}{k_f c_{HA}} \frac{dj_H}{dx}.$$

7.3. Egy közelítő analitikus megoldás

Újfent ki kell hangsúlyoznunk, hogy ε_R kicsinysége nem azt jelenti pontosan, hogy $\varepsilon_R = 0$. A kémiai egyensúlyra egy ilyen szigorú feltétel azzal járna, hogy

$$\frac{dj_H}{dx} = 0,$$

azaz, hogy $\sigma_H = 0$ a savas zónában, ami általában nem igaz, és mi sem ezt alkalmaztuk.

iii. *A dióda három különböző zónára osztható záróirány esetén.* Ez egy fontos feltételezés, amit már a kutatócsoport régebbi munkáiban [Hegedűs et al. (1996, 1998, 1999)] is alkalmaztunk, hogy a dióda záróirány esetén a gélhengert három zónára lehet felosztani. Ezen felosztás szerint, a lúgos és a savas zónákat egy semleges vagy enyhén savas régió választja el. (A legtöbb gélben lévő fixált savas csoportok - pl. karboxil - miatt [Iván et al. (2002, 2004)], az ezen csoportokról ledisszociáló proton teszi a középső zónát enyhén savassá.) Továbbá, ezen egyszerűsítések alapján, bizonyos ionok szerepe elhanyagolható az egyes zónákban. A lúgos zónában a hidrogénioné, míg a savas zónában a hidroxidioné. A H^+ és OH^- ionok közötti reakció csak egy nagyon vékony rétegben megy végbe a lúgos és a gyengén savas zóna határán. Ha erős savat és erős lúgot használunk, akkor csak ezzel az egy reakcióval kell számolnunk, és ezáltal, ha eltekintünk ettől a nagyon vékony rétegtől, ahol ez a reakció lezajlik, a dióda három reakciómentes zónára osztható, ahol az analitikus megoldás a fentiek alapján megadható. Ezen megfontolások alapján vezették le az U-I karakterisztikát a [Hegedűs et al. (1999)] cikkben. Mindazonáltal, gyenge sav és gyenge lúg esetén a disszociációs reakciót nem lehet egy vékonyka rétegbe szorítani, ami a levezetést jócskán megbonyolítja. Ennek a fejezetnek egy elméleti újdonsága az a felismerés, hogy a Nernst-Planck egyenlet analitikus megoldásához elég annyit feltételezni, hogy a reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetben vannak, a szigorúbb reakciómentes feltételezés helyett.

7.3.2. Az analitikus megoldás levezetése

Az alábbiakban egy olyan levezetést mutatunk be, amely mind erős savakra és lúgokra, mind gyenge savakra és lúgokra is érvényes. Ezáltal egy speciális esetként megkapjuk a [Hegedűs et al. (1999)]-beli megoldást. Vegyünk fel egy L hosszúságú egydimenziós gélhengert, amely egy c_b koncentrációjú lúgos oldatot (baloldalon) köt össze egy c_a koncentrációjú savas oldattal (jobboldalon). A lúgot BOH-ként, (ahol B^+ egy általános kationt jelent), a savat pedig HA-ként jelöljük (ahol A^- egy általános aniont jelent). Ezen komponensek koncentrációját, diffúziós állandóját és áramsűrűségét rendre c_i , D_i és j_i jelöli, amelyekben a megfelelő anyag neve jelenik meg az i index helyén. (Pl. a H^+ koncentrációját c_H , a HA sav diffúziós állandóját pedig a D_{HA} fogja jelölni.) A két oldal közötti dimenzi-

7. fejezet. Gyenge sav - gyenge lúg diódák elmélete

ómentes feszültségkülönbség a $\Delta\varphi$. Mi csak a záróiránnyal foglalkozunk, ahol a jobboldal (savas oldat) a pozitívabb.

Amint azt már említettük, a gélhengert három zónára osztjuk

- i. egy l_b hosszúságú lúgos zónára ($[0, l_b]$ intervallum),
- ii. egy l_a hosszúságú savas zónára ($[L - l_a, L]$ intervallum), és
- iii. egy középső, gyengén savas zónára ($[l_b, L - l_a]$ intervallum).

Ezeket a zónákat az alábbi egyszerűsítő feltételezések jellemzik.

i. Lúgos zóna

- 4 komponens: B^+ , OH^- , BOH és FA^- , ahol FA^- a gélben fixált aniont jelenti ($D_{FA} = 0$).
- A $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$ reakció kvázi-egyensúlyi helyzetben van, azaz, $K_b c_{BOH} \approx c_{OH} c_B$ a K_b disszociációs konstanssal.
- A kvázi-elektroneutralitási feltételt alkalmazzuk, azaz $c_B \approx c_{OH} + c_{FA}^b$. A teljesen disszociáltnak feltételezett fixált anion, c_{FA}^b , eloszlását homogénnek tekintjük az egész zónában.

ii. Savas zóna

- 3 komponens: H^+ , A^- , HA .
- A $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ reakció kvázi-egyensúlyi helyzetben van, azaz $K_a c_{HA} \approx c_H c_A$ a K_a disszociációs állandóval.
- A kvázi-elektroneutralitást is feltesszük, azaz $c_A \approx c_H$. (A fixált anion koncentrációját ebben a zónában elhanyagoljuk, mivel a fixált gyenge sav disszociációját visszaszorítja a nagyobb koncentrációjú erős vagy gyenge sav.)

iii. Középső, gyengén savas zóna

- 3 komponens: H^+ , FA^- és FAH , ahol FAH a gélben fixált gyenge savat jelenti ($D_{FAH} = 0$).
- A $FAH \rightleftharpoons H^+ + FA^-$ reakció egyensúlyban van, azaz $K_F c_{FAH} = c_{FA}^w c_H$ a K_F disszociációs állandóval. (Mivel sem a fixált sav, sem az anionja nem tud diffundálni vagy migrálni, állandósult állapotban ez a reakció valódi egyensúlyban van.)
- A kvázi-elektroneutralitás érvényes, azaz $c_H \approx c_{FA}^w$, ahol a fixált anion koncentrációja, c_{FA}^w , homogénnek tekinthető, valamint a OH^- koncentrációja elhanyagolható.

7.3. Egy közelítő analitikus megoldás

Meg tudjuk oldani a három zónára külön-külön a Nernst-Planck valamint az anyagmérleg-egyenleteket. A levezetés részletei a lúgos zónára a B.1. függelékben a savas zónára pedig a B.2. függelékben találhatóak.

A B.1. függelékben leírtak alapján a lúgos zónában az elektromos potenciál-változás, $\Delta\varphi_b$, az alábbi kifejezéssel adható meg

$$\Delta\varphi_b = \frac{2D_{BOH}}{K_b D_B} (c_B(0) - c_B(l_b)) + \left(1 - \frac{D_{BOH} c_{FA}^b}{K_b D_B}\right) \ln \frac{c_B(0)}{c_B(l_b)}, \quad (7.1)$$

Továbbá belátható, hogy az elektromos áramsűrűség fordítottan arányos a lúgos zóna hosszával:

$$il_b = -FP, \quad (7.2)$$

ahol P -t a B.1. függelékben adjuk meg.

A feszültségváltozás a savas zónában (a B.2 függelékben leírtak alapján):

$$\Delta\varphi_a = \frac{2D_{HA}}{K_a D_A} (c_A(L) - c_A(L - l_a)) + \ln \frac{c_A(L)}{c_A(L - l_a)}, \quad (7.3)$$

Az elektromos áramsűrűség, valamint a savas zóna hossza között is levezethető egy függvénykapcsolat, a (7.2) egyenlethez hasonlóan:

$$il_a = -FQ, \quad (7.4)$$

ahol Q -t a B.2. függelékben adjuk meg.

A gyengén savas zónában a $c_H = c_{FA}^w$ koncentrációk konstansnak tekinthetők, ezáltal a potenciál lineárisan változik ebben a zónában. Ezt, valamint a hidrogénionra vonatkozó Nernst-Planck egyenletet összevetve azt kapjuk, hogy $j_H = -D_H c_{FA}^w \Delta\varphi_w / (L - (l_a + l_b))$. Ezáltal az elektromos áram:

$$i(L - (l_a + l_b)) = -FD_H c_{FA}^w \Delta\varphi_w \quad (7.5)$$

Összeadva a (7.2), (7.4) és (7.5) egyenleteket, valamint figyelembe véve, hogy $\Delta\varphi = \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_b + \Delta\varphi_w + \Delta\varphi_D$ (ahol, $\Delta\varphi_D$ a Donnan potenciál, bővebben a B.4. függelékben) az alábbi formában kapjuk meg az áramerősség-feszültség karakterisztikát

$$-iL = FP + FQ + FD_H c_{FA}^w (\Delta\varphi - \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_b - \Delta\varphi_D), \quad (7.6)$$

ahol a $\Delta\varphi_b$ és $\Delta\varphi_a$ potenciálkülönbségek a (7.1) és (7.3) egyenletekből számíthatók.

7.3.3. Speciális esetek

Erős sav és erős lóg esetén a K_a és K_b értékei meglehetősen nagyok, ezáltal könnyen belátható (B.15) és (B.23) segítségével, hogy a következő közelítéseket használhatóak:

$$\begin{aligned} P &= 2D_{OH}c_b, & Q &= 2D_Hc_a, \\ \Delta\varphi_a &= \ln\frac{c_a}{c_{FA}}, & \Delta\varphi_b &= \ln\frac{c_b}{c_{FA}}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Itt az alábbi peremfeltételeket alkalmaztuk: $c_B(0) = c_b$, $c_A(L) = c_a$, az alkalmazott közelítések: $c_B(l_b) = c_{FA}$, $c_A(L-l_a) = c_{FA}$, valamint $c_b - c_{FA} \approx c_b$, $c_a - c_{FA} \approx c_a$, hiszen $c_{FA} \ll c_b$ és $c_{FA} \ll c_a$. A Donnan potenciált és az ebből adódó koncentráciougrást a peremen - hasonló okokból - elhanyagoltuk. Ezáltal, az U-I karakterisztikára egy elég jó közelítés a

$$-iL/F = 2D_{OH}c_b + 2D_Hc_a + D_{Hc_{FA}}\left(\Delta\varphi - \ln\frac{c_b}{c_{FA}} - \ln\frac{c_a}{c_{FA}}\right). \quad (7.8)$$

Ez a kifejezés megegyezik a (B15') egyenlettel [Hegedűs et al. (1999)]-ban.

Ezzel szemben, gyenge sav és gyenge lóg esetére egy ehhez hasonló egyszerűsítő módszerrel kapott megoldás, amely azon az elven alapulna, hogy K_a és K_b nagyon kicsik, nem adna elég pontos közelítést a karakterisztikára.

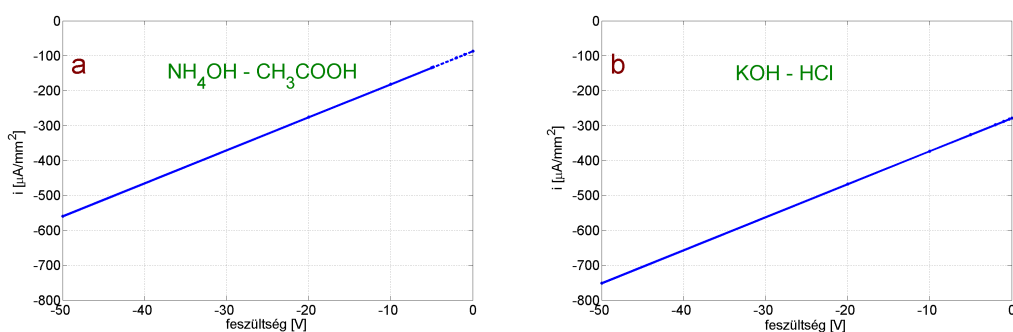
7.4. Az analitikus formulákkal számított példák

Az analitikusan számított U-I karakterisztikák a gyenge sav - gyenge lóg esetére (CH_3COOH , $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ M és NH_4OH , $K_b = 1,82 \times 10^{-5}$ M) a 7.1. ábra a) részén, az erős sav - erős lóg esetére (HCl és KOH) pedig a b) részén látható. A fixált gyengén savas csoportok koncentrációja 10^{-3} M-os ($K_{FA} = 10^{-4}$ M) volt minden esetben. A számításainknál alkalmazott molekula és ionos diffúziós állandók az alábbiak voltak [m^2s^{-1}] [Marcus (1997)]¹.

¹ Az ionos diffúziós állandók 25 °C-on tiszta vízben értendők. Ezen állandók abszolútértéke egy hidrogénen belül mindenképpen kisebb, hiszen a polimermátrix lelassítja a gélen belül az ionok és molekulák diffúzióját. Mindazonáltal, amikor a kísérleti eredményeket összehasonlítjuk a modellszámításokkal a diffúziós állandók aránya sokkal fontosabb, mint maguk a valódi értékek. Ahhoz, hogy ezeket az arányokat állandóan és környezetfüggetlenül tartsuk, azt feltételeztük, hogy a különböző ionokat és molekulákat azonos mértékben lassítja le a polimermátrix. Ez egy valós feltételezésnek tűnik, hiszen a rendszerünkben az összes diffundáló komponens kisméretű ion vagy molekula, amelyek semmilyen specifikus kölcsönhatásba sem lépnek a gélt alkotó polimerrel.

7.5. Konklúzió

D_H	$= 9,31 \times 10^{-9}$	D_{OH}	$= 5,28 \times 10^{-9}$
D_K	$= 1,96 \times 10^{-9}$	D_{Cl}	$= 2,04 \times 10^{-9}$
$D_{BOH} \approx D_B$	$= 1,96 \times 10^{-9}$	$D_{HA} \approx D_A$	$= 1,09 \times 10^{-9}$



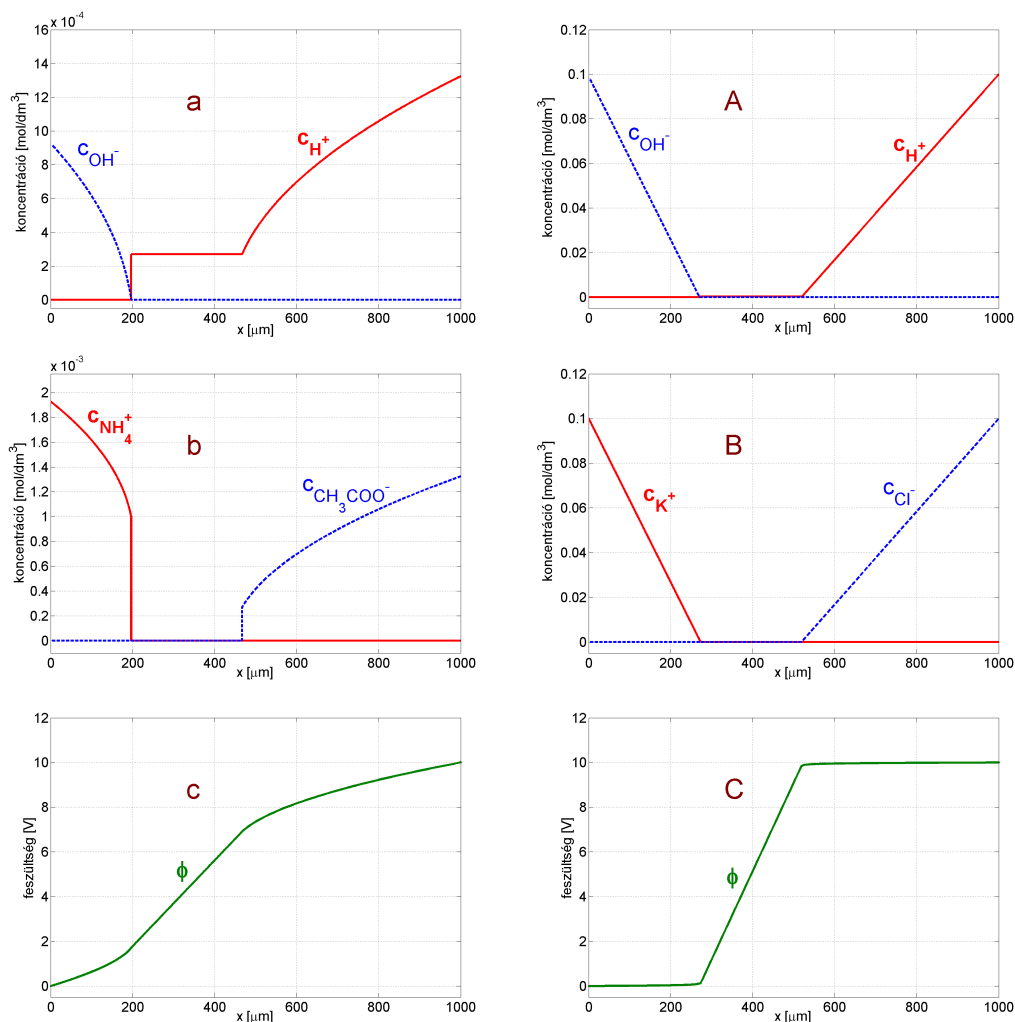
7.1. ábra. a) a gyenge sav - gyenge lúg illetve b) az erős sav - erős lúg diódára számított áramsűrűség - feszültség karakterisztika az analitikus közelítést felhasználva, a sav és bázis koncentrációja mindkét esetben 0,1 M volt, az 1 mm hosszú gél esetén. A folytonos vonal a közelítés érvényességi tartományát jelöli (azaz ahol a gél 3 zónára osztható). A szaggatott vonal esetén nincs középső (gyengén savas) zóna a gélben. (A záróirányú dióda esetén a 3 zónás közelítés akkor alkalmazható, ha a feszültség abszolútértéke nagyobb, mint 5 V gyenge, valamint 0,3 V erős sav és lúg esetén.)

Az ábrákon feltüntettük még a 3 zónás közelítés érvényességi tartományát is. Az analitikus képletek felhasználásával koncentráció-, valamint feszültségeloszlás is számítható (bővebben ld. B.3. függelék). A dióda záróirányára néhány jellegzetes profilt mutat be a 7.2. ábra (a feszültség értéke: -10 V) mind a gyenge mind az erős elektrolitok esetére. A 3 zónát szépen meg lehet különböztetni a profilokon. A fenti analitikus számításokban a gél hosszára 1 mm-t vettünk.

7.5. Konklúzió

A sav-bázis diódára levezettünk egy olyan analitikus megoldást, amelyet mind erős mind gyenge sav - lúg rendszerre lehet alkalmazni. Az általunk levezetett analitikus megoldás egy kiterjesztése annak, amit az erős sav - erős lúg rendszerre vezettek le [Hegedűs et al. (1999)], hiszen megfelelő közelítésekkel az új formulák

7. fejezet. Gyenge sav - gyenge lúg diódák elmélete



7.2. ábra. Gyenge sav - gyenge lúg diódában (a,b,c) (0,1 M NH_4OH ($K_b = 1,82 \times 10^{-5}$ M) a baloldalon és 0,1 M CH_3COOH ($K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ M) a jobboldalon), illetve erős sav - erős lúg diódában (A,B,C) (0,1 M KOH a baloldalon és 0,1 M HCl a jobboldalon) az analitikus közelítés segítségével számított koncentráció- és feszültségprofilok -10 V feszültségkülönbség esetén. A gél hossza 1 mm, a gyengén savas fixált csoportok koncentrációja 10^{-3} M, míg a disszociációs állandójuk $K_{FA} = 10^{-4}$ M.)

visszaadják a régi megoldást. Összehasonlítva a gyenge sav - bázis, illetve erős sav - bázis diódáknak az új analitikus megoldással kiszámolt U-I karakterisztikáját (7.1. ábra), valamint az egyes ionok koncentrációprofilját (7.2. ábra) azt

7.5. Konklúzió

tapasztaltuk, hogy nagyon hasonlóak: egy kritikus feszültségérték fölött az U-I karakterisztika mindkét záróirányú dióda esetén egyenes. A két esetben az egyenes meredeksége azonos, viszont a tengelymetszete különbözik (ld. 7.1. ábra). Megvizsgálva az ionkoncentrációk és az elektromos feszültség profiljait a 7.2. ábrán, könnyen észrevehető, hogy mindkét diódában három zóna alakul ki: egy lúgos, egy gyengén savas és egy savas zóna. Mindazonáltal, a koncentrációprofilok valamennyire különböznek a lúgos és a savas régiókban. Míg az erős elektrolitok esetén ezek egyenes vonalak, a gyenge elektrolitoknál a koncentrációprofilok többé-kevésbé parabolikus lefutásúak. A középső, gyengén savas zónában a hidrogénion az egyedüli mozgékony ion, amely mindkét esetben homogén koncentrációeloszlású ($c_H^w \approx 2,7 \times 10^{-4}$ M-os). A feszültségprofilok minőségileg hasonlóak, de a gyenge sav - gyenge lúg esetben egy jelentős feszültségesés van a lúgos és savas régiókban. Ez a feszültségesés az erős elektrolitok esetén elhanyagolható. Ezek alapján levonhatjuk a következtetést, hogy bár az erős és a gyenge elektrolitot tartalmazó diódák között vannak eltérések, mégis ezek a különbségek nem akadályozzák meg, hogy egy „jó” elektrolit diódát készítsünk gyenge sav és gyenge lúg felhasználásával. A gyenge sav - gyenge lúg rendszerű elektrolit diódák numerikus és kísérleti vizsgálata a következő fejezetben (8.) található.

8. fejezet

Gyenge sav - gyenge lúg diódák numerikus modellje és mérési eredményei

8.1. Bevezetés

A gyenge savak és gyenge lúgok alkalmazásának lehetőségét ezekben a diódákban elméletben az előző részben tekintettük át [Iván et al. (2005a)], ahol egy közelítő analitikus formulát vezetünk le a dióda záróirányára. A fixált savas csoportokat tartalmazó dióda záróirányban három zónára osztható: egy lúgos, egy gyengén savas és egy savas zónára. Az analitikus megoldás levezetéséhez az alábbi két elméleti közelítéscsoportot alkalmaztuk:

- i. kvázi-elektroneutralitás és kvázi-egyensúlyi helyzet,
- ii. fixált töltés koncentrációjának eloszlását a gélben (a fixált savas csoportok teljes ionizációja a lúgos zónában továbbá, hogy a savas zóna fixált töltést nem tartalmaz.)

Jelen részben elsőként az analitikus megoldás hibáját próbáljuk majd meghatározni. Ennek érdekében a vázolt modell (7.2.1. alfejezet) egyszerűsítések nélküli felhasználásával kiszámítottuk numerikusan a megoldást és ezt hasonlítjuk majd össze az analitikus megoldással. U-I karakterisztikákat, ionkoncentráció- és feszültségprofilokat számítottunk mind az erős, mind a gyenge elektrolitot tartalmazó elektrolit diódákra. Nagy záróirányú áramerősségnél a karakterisztikák lineárisak mind az analitikus, mind a numerikus megoldás szerint. Ezeket az egyeneseket a meredekségükkel és a tengelymetszetükkel jellemezhetjük. Úgy találtuk,

8.2. Numerikus modellszámítások

hogyan az analitikus és a numerikus U-I karakterisztikák meredeksége meglepően jól egyezett mind az erős, mind a gyenge elektrolitok esetén, de egy 10%-os eltérés van a tengelymetszetben gyenge elektrolitok esetén.

A tengelymetszetbeli eltérés okát, valamint a meredekségek jó egyezését vizsgálva bevezettük az optimális analitikus megoldás fogalmát. Ez a megoldás csupán az első közelítéscsoportot tartalmazza.

Megmutatjuk, hogy a „kvázi” feltételezésekkel adódó hiba nagyon kicsi, ezáltal az optimális analitikus megoldás egy kiváló közelítés lehet.

Ezen rész végén pedig a gyenge és erős elektrolitokkal összeállított elektrolit diódával mért eredményeket mutatjuk be. Úgy találtuk, hogy záróirányba a dióda karakterisztikák akár 300 V záróirányú feszültségig is lineárisak. Végül kiszámítjuk a közepső zónában lévő fixált töltés koncentrációját ezen egyenesek meredekségéből és tengelymetszetéből mind a gyenge, mind az erős savak esetére.

8.2. Numerikus modellszámítások

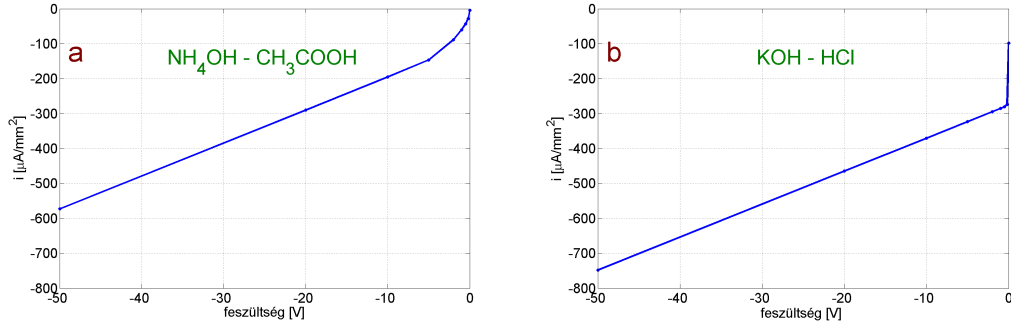
8.2.1. A numerikus megoldás megtalálásához felhasznált módszerek

Az analitikus közelítések megbízhatóságának vizsgálatához numerikus modellezést is végeztünk. A 7.2. részben felvázolt teljes reakció-diffúzió rendszert használtuk fel a számításokhoz, persze az analitikus megoldás levezetéséhez szükséges egyszerűsítő feltételezések nélkül. Így tehát a matematikai modellünk a 6 komponensre (H^+ , OH^- , B^+ , BOH , A^- , HA) felírt Nernst-Planck egyenletekbe behelyettesített anyagmérleg-egyenletekből áll, a megfelelő diffúziós-, elektromos migrációs- és reakciótagokkal, valamint a Poisson egyenletből is. A modellszámításokat FEMLAB[®] és MATLAB[®] szoftverekkel végeztük. Az alábbi másodrendű sebességi állandókat használtuk (mértékegység: $M^{-1}s^{-1}$):

$1,3 \times 10^{11}$	a hidrogénion - hidroxidion reakcióra
6×10^9	az acetát-ion protonálódására és
6×10^9	az ammónium és hidroxidion asszociációjának reakciójára

Az abszolút permittivitásra az alábbi értéket használtuk: $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R = 6.954 \times 10^{-10} [AsV^{-1}m^{-1}]$, ahol ϵ_0 a vákuumbeli permittivitás, ϵ_R pedig a víz relatív permittivitása.

8.2.2. Az analitikus és numerikus megoldások eredményei és összehasonlítása



8.1. ábra. Numerikus modellszámításokkal kapott áramsűrűség-feszültség karakterisztikák gyenge lúg - gyenge sav diódára (a) (0,1 M-os NH₄OH a baloldali és 0,1 M-os CH₃COOH a jobboldali oldattérben) valamint erős lúg - erős sav diódára (b) (0,1 M KOH a baloldali és 0,1 M HCl a jobboldali oldattérben). A gél hossza 1 mm, a gyengén savas fixált csoportok koncentrációja 10^{-3} M, míg a disszociációs állandójuk $K_{FA} = 10^{-4}$ M.

Összehasonlítva az U-I karakterisztikákat a 7.1. ábrán (analitikus megoldás) és a 8.1. ábrán (numerikus megoldás) és először figyelembe véve ezen görbék egyenes szakaszát, láthatjuk, hogy ezen egyenesek meredeksége elég jól egyezik. Az analitikus megoldáshoz a meredekség a (7.6)-ból számítható:

$$s(an) = \frac{di}{dU} = \frac{1}{25,7 \text{ mV}} \frac{di}{d\Delta\varphi} = \frac{1}{25,7 \text{ mV}} \frac{F}{L} \cdot D_H \cdot c_{FA}^w \quad (8.1)$$

mind a gyenge mind az erős elektrolitokra. Egy 1 mm hosszú gél esetén

$$s(an) = 9,4453 \mu\text{Amm}^{-2}\text{V}^{-1},$$

mivel $c_{FA}^w = 2,7016 \times 10^{-4}$ M a numerikus példánkban¹. A numerikus modellezés segítségével számított értékek

¹ c_{FA}^w -t az alábbiak összefüggések segítségével számíthatjuk ki: $K_{FA} = \frac{c_{FA}^w c_H^w}{c_{FAH}^w}$, $c_{FA}^w = c_H^w$, $c_{FAH}^w = 10^{-3} \text{ M} - c_{FA}^w$.

8.2. Numerikus modellszámítások

gyenge savra és bázisra	$s(num) = 9,4448 \mu\text{Amm}^{-2}\text{V}^{-1}$,
valamint erős savra és bázisra	$s(num) = 9,4459 \mu\text{Amm}^{-2}\text{V}^{-1}$.

Azaz a numerikusan kapott meredekségek 4 értékes jegyre megegyeznek az analitikusan kapottakkal. A következőkben ezen egyenesek helyzetét hasonlítjuk össze. Az analitikus közelítés csak akkor érvényes, ha a gél három zónára lehet osztani. Ahhoz, hogy ez a feltétel teljesüljön a feszültségnek, $\Delta\varphi$ -nek, nagyobbak kell lennie egy kritikus értéknél, $\Delta\varphi_{CRIT}$:

$$\Delta\varphi \geq \Delta\varphi_{CRIT} = \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_b + \Delta\varphi_D.$$

Ezt és (7.6)-t figyelembe véve a kritikus áramsűrűség értéke a kritikus feszültségen:

$$-i_{CRIT} \cdot L = F(P + Q). \quad (8.2)$$

az erős és gyenge elektrolitok esetén a P és Q értékek eltérnek. KOH-ra és HCl-ra (ha mindkettőt 0,1 M-os koncentrációban alkalmazzuk)

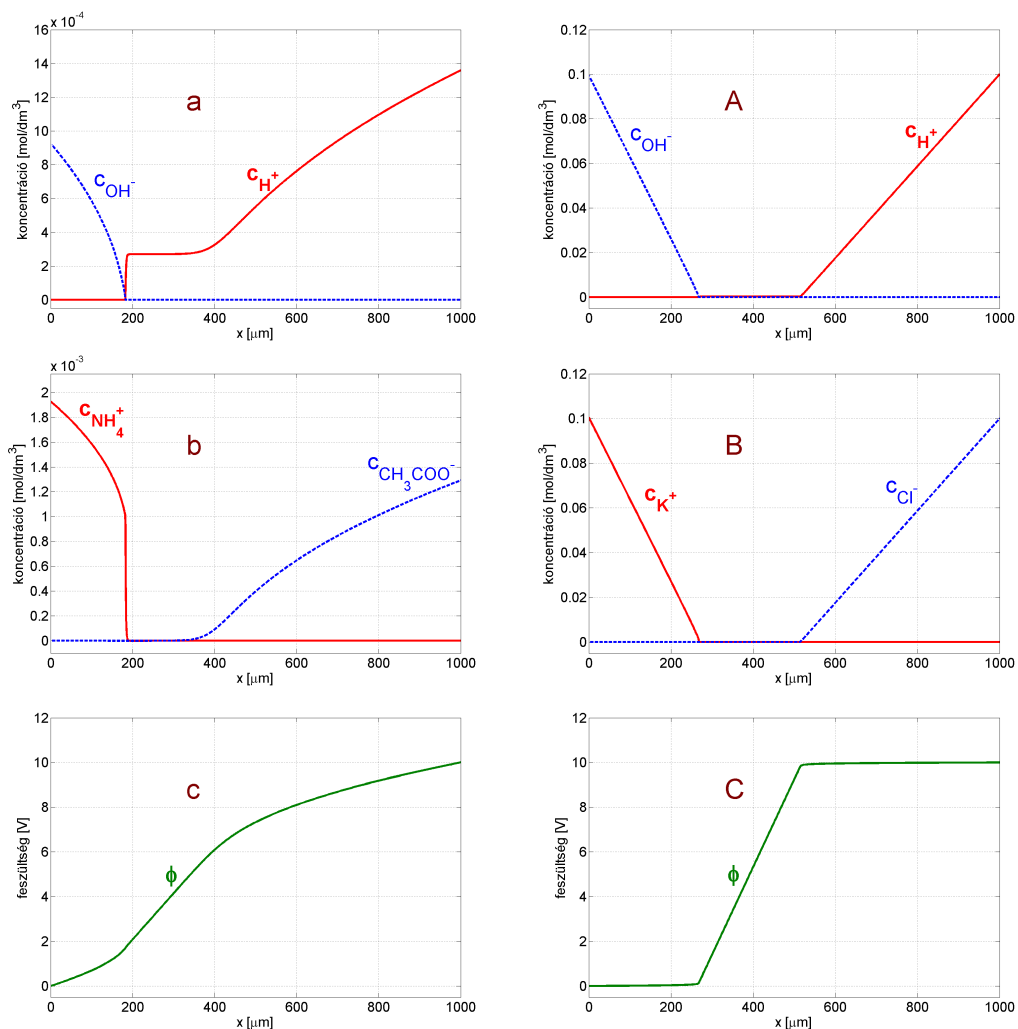
$$\begin{aligned} i_{CRIT}(an) &= -275,05 \mu\text{Amm}^{-2} \\ i_{CRIT}(num) &= -278,77 \mu\text{Amm}^{-2} \end{aligned}$$

azaz látható, hogy jól egyezik. NH₄OH-ra és CH₃COOH-ra (ha mindkettőt 0,1 M-os koncentrációban alkalmazzuk)

$$\begin{aligned} i_{CRIT}(an) &= -132,39 \mu\text{Amm}^{-2} \\ i_{CRIT}(num) &= -146,06 \mu\text{Amm}^{-2} \end{aligned}$$

Amint látható körülbelül 10%-os eltérés van az analitikus és a numerikus érték között. Miből is adódhat ez az eltérés? Ha alaposan összehasonlítjuk a koncentráció- és feszültségprofilokat: a 7.2. ábra a), b) és c) részét (analitikus megoldás) a 8.2. ábra a), b) és c) részével, észrevehető, hogy a gyengén savas és a savas zóna határán található az eltérés. Ha például a hidrogénion-koncentrációt tekintjük, akkor egy éles törés látható az analitikusan számított profilon, míg a numerikus esetén egy folytonos átmenet látható. Az utóbbit tekinthetjük valóságosabbnak, mivel a numerikus modell számol a fixált gyenge savas csoportok disszociációjával

8. fejezet. Gyenge sav - gyenge lúg diódák numerikus modellje és mérési eredményei



8.2. ábra. Numerikusan számított koncentráció és feszültségprofilok a gélen belül -10 V feszültség esetén gyenge lúg - gyenge sav diódára (a,b,c) (0,1 M NH_4OH , 0,1 M CH_3COOH), valamint erős lúg - erős sav diódára (A,B,C) (0,1 M KOH , 0,1 M HCl). A többi paraméter megegyezik az 8.1. ábrával.

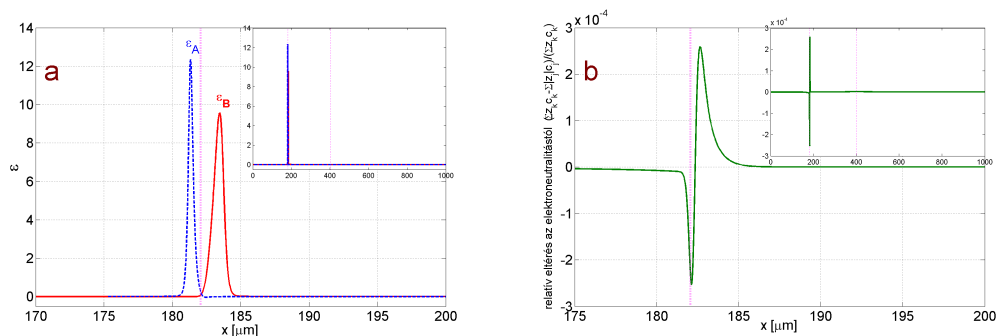
a savas zónában, míg az analitikus modell ezt elhanyagolja. Ezért ahhoz, hogy egy jobb analitikus közelítésünk legyen egy jobb Q értékre volna szükségünk, amibe bele kellene számítanunk a savas zónában a fixált savas csoportok disszociációját is. Az erős savak esetén (mint pl. a HCl) ez a hiba sokkal kisebb, mivel az erős sav sokkal hatásosabban szorítja vissza a fixált gyengén savas csoportok disszociációját mint más gyenge savak.

8.2.3. A kvázi-egyensúlyi és a kvázi-elektroneutralitási közelítésekből adódó hibák. Az optimális analitikus megoldás

Amint azt az előzőekben leírtuk, egy relatíve egyszerű analitikus megoldáshoz a kvázi-egyensúlyi helyzet, valamint a kvázi-elektroneutralitási feltételezéseken kívül az alábbi feltételezések figyelembe vételével jutottunk:

- A gél lúgos zónájában a fixált savas csoportok teljesen disszociálva vannak (mind erős mind gyenge elektrolitokban elég jól működő közelítés), továbbá
- a gél savas zónájában a fixált csoportok nem disszociálnak (ez a közelítés a kritikus áramban kisebb, mint 1% hibát okoz az erős elektrolitok esetén, viszont 10%-os hibát okoz a gyenge elektrolitok esetén)

Ezáltal az analitikus megoldás hibájának nagy részét nem a két „kvázi” feltételezés okozta, hanem a fenti két egyszerűsítő feltételezés (főként a második). Egy optimális analitikus megoldás nem tartalmazna ilyen egyszerűsítő feltételezéseket. Itt most nem az a célunk, hogy levezzük az optimális megoldás jóval bonyolultabb alakját. Mindazonáltal, a következő részben (8.2.4.) felvázolt okok miatt, fontos, hogy megbecsüljük az optimális analitikus megoldás eltérését a numerikustól. Ezek a eltérések kizárólag a két „kvázi” feltételezésből adódnak.



8.3. ábra. a) Az a gélen belüli pozíció, ahol a kémiai reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetének feltételezése nem teljesül, ezáltal az analitikus eredmény eltér a numerikus számításoktól; b) az a gélen belüli pozíció, ahol a kvázi-elektroneutralitási feltétel nem teljesül a gyenge sav - gyenge lúg rendszer esetén. Modellszámítási eredmények. Az a) és b) ábrák inzertjei ugyanazon görbékét ábrázolják a gél teljes hosszán, a függőleges szaggatott vonalak a zónák határait jelölik.

8.2.3.1. A numerikus megoldás eltérése a kvázi-egyensúlytól

A 8.3. ábra a) részén látható ε_A és ε_B az x hely függvényében, ahol

$$\varepsilon_A = 1 - \frac{c_H \cdot c_A}{K_a \cdot c_{HA}} \quad \text{és} \quad \varepsilon_B = 1 - \frac{c_{OH} \cdot c_B}{K_b \cdot c_{BOH}},$$

amit a numerikus megoldásból számítottam. Ahhoz, hogy a kvázi-egyensúlyi helyzet közelítés elfogadható legyen ε_A és ε_B értéke jóval kisebb kell legyen, mint 1. A 8.3. ábra a) részén a lúgos és a gyengén savas zónát elválasztó határvonal ε_A és ε_B szélsőértékei között helyezkedik el. Ezek a szélsőértékek ezáltal a releváns régiókon kívül esnek. Például, ε_B maximuma a gyengén savas zónában található, ahol ε_B nagysága nem releváns. ε_B releváns maximumértéke a határvonalon van, ahol az kisebb, mint 0,1. Az ε -k átlagos értéke a releváns intervallumokban jóval kisebb: kisebb mint 10^{-4} , mind ε_A -ra, mind ε_B -re. Azaz, az átlagos eltérés a kvázi-egyensúlyi feltételezéstől meglehetősen kicsi.

8.2.3.2. Eltérés a kvázi-elektroneutralitástól

A 8.3. ábra b) részén ε_{EL} látható az x , mint hely függvényében, ahol

$$\varepsilon_{EL} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^l |z_j| c_j}{\sum_{k=1}^m z_k c_k},$$

amit a numerikus megoldásból számítottunk. Amint látható, még ε_{EL} maximuma is kisebb, mint 3×10^{-4} . Ezáltal azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kvázi-elektroneutralitási feltételezés szintén egy nagyon jó közelítés.

Végül azt a tényt kell még figyelembe vennünk, hogy mindezen eltérések maximumainak helye egy nagyon vékony reakciózónára korlátozódik, a lúgos és a gyengén savas zóna határvonalán. Ebből következőleg, bár ebben a vékony reakciózónában a „kvázi” feltételezésektől eltérések tapasztalhatóak, mégis ezen eltérések hatása az egész gél U-I karakterisztikájára kicsi, hiszen maga a zóna a gél teljes hosszának csupán egy töredékét (durván a 0,5%-át, vagy kevesebbet) adja. Mindezek a meggondolások azt sugallják, hogy az optimális analitikus megoldás, egy, a valódit nagyon jól közelítő U-I karakterisztikát adna. Ezt a következtetést az is alátámasztja, amit már említettük, hogy az analitikusan és a numerikusan számított meredekségek kiválóan megegyeznek. Ez amiatt lehetséges, mert a jelenlegi, nem teljesen pontos, megoldással számított U-I karakterisztika meredeksége megegyezik az optimális meredekségével. Az optimális és a jelenlegi analitikus megoldások csupán az i_{CRIT} értékekben térnek el, amit a következő részben mutatunk meg.

8.2.4. Az U-I karakterisztika általános tulajdonságai azon rendszerekre, ahol a kvázi-egyensúlyi helyzet, illetve a kvázi-elektroneutralitás feltételek érvényesek

Amint azt megmutattuk az előző részben, egy optimális analitikus megoldás 0,1%-ra tudná közelíteni a valódi U-I karakterisztikát. Azonban egy ilyen megoldás megtalálása nehéz és unalmas levezetések árán lehetséges csupán. Így tehát a célunk csupán az, hogy valahogyan következtetéseket vonjunk le a záróirányú dióda U-I karakterisztikájának alakjáról arra a tényre alapozva, hogy létezik egy optimális megoldás, de annak a megoldásnak explicit levezetése nélkül. Ezért megjegyezzük, hogy az analitikus megoldást egy olyan differenciálegyenlet-rendszerre alapozva vezettük le, amelyhez az ionos-, illetve molekula-áramsűrűségeket vagy a Nernst-Planck egyenletek (ionokra) vagy a Fick törvény (molekulákra) adja, és mindegyik anyagáram-sűrűség fordítottan arányos a hosszúsággal. Ez azt jelenti, hogyha a peremfeltételeket megtartjuk, de a gél hosszát duplájára növeljük, akkor az új feszültség- és koncentrációprofilok hasonlóak maradnak az előzőekhez, de a helyi koncentráció- és feszültséggradiensek valamint az anyagáram-sűrűségek megfelelődnének, ha megfelelő helyen hasonlítjuk össze (pl. a gél hosszának felénél vagy az egyharmadánál stb.). Erre a fordított arányosságra alapozva levezethető egy általános U-I karakterisztika. Elsőként nézzük meg az elektromos-áramsűrűség függését a három zónában külön-külön:

- a. Lúgos zóna (a (7.2)-nek megfelelő egyenlet)

$$i = -F \cdot \frac{\alpha}{l_b},$$

ahol α egy arányossági tényező, amelyet az optimális analitikus megoldásból lehet számítani. Fontos kihangsúlyozni, hogy a lúgos zóna két határán lévő peremfeltételek ($c_B(0)$, $c_B(l_b)$ és $\Delta\varphi_b$) azonosak maradnak a különböző áramsűrűségekre az áram értékétől függetlenül.

- b. A savas zónára a lúgos zónára felírthoz hasonló képletet írhatunk fel (a (7.4)-nek megfelelő egyenlet):

$$i = -F \cdot \frac{\beta}{l_a},$$

ahol β is egy arányossági tényező, amelyet az optimális analitikus megoldásból lehet számítani. Fontos kihangsúlyozni, hogy - a lúgos zónához hasonlóan - a savas zóna két határán lévő peremfeltételek ($c_A(L)$, $c_A(L-l_a)$ és $\Delta\varphi_a$) nem függnék i -től.

8. fejezet. Gyenge sav - gyenge lóg diódák numerikus modellje és mérési eredményei

- c. A gyengén savas zónára az áramsűrűség pontos képletét meg lehet adni (7.5):

$$i = -\frac{FD_H}{L - (l_a + l_b)} c_{FA}^w \Delta\varphi_w.$$

Figyelembe véve azt, hogy állandósult állapotban ugyanaz az áramerősség mindhárom zónában, hosszaik összegének ki kell adnia a gél hosszát, L -t, így (7.6)-hoz hasonló képletet kapunk:

$$-iL = F\alpha + F\beta + FD_H c_{FA}^w \Delta\varphi_w, \quad (8.3)$$

ahol $\Delta\varphi_w = \Delta\varphi - \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_b - \Delta\varphi_D$. Az itt alkalmazott közelítések szerint: $\alpha \approx P$ és $\beta \approx Q$, ahol α és β az optimális analitikus megoldásnak megfelelő értékek. Látható, hogy minden analitikus megoldásnak, beleértve az optimálisat is ugyanazzal a meredekséggel (vagy differenciális vezetőképességgel ld. (8.1)) kell rendelkeznie az U-I karakterisztikán, feltéve, hogy a záróirányú áram nagyobb a kritikus értéknél. Mindazonáltal, a kritikus áramsűrűség további közelítésektől függ, amelyeket a lúgos és savas zónában tételezünk fel ((8.2) alapján):

$$-i_{CRIT} = \frac{F(\alpha + \beta)}{L}. \quad (8.4)$$

8.3. Kísérletek

8.3.1. Készülék

A 8.4. ábra a) részén a 4.1. ábra a) részének elrendezési vázlatát szemléltettem. Az oldatterek vagy erős vagy gyenge savval és lúggal vannak megtöltve.

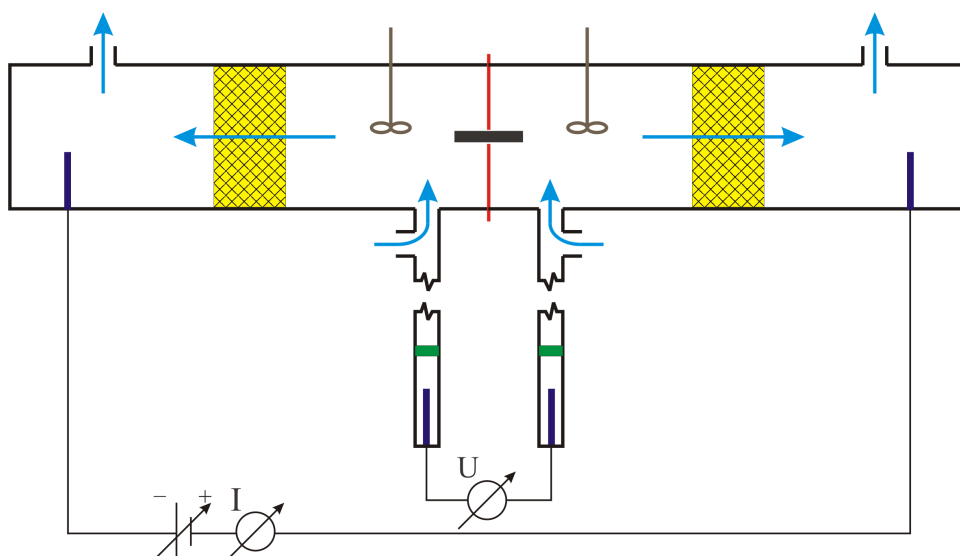
8.3.2. A gélhengerek elkészítése és beillesztésük a PVC korongba

A kísérletek során a gél receptje (2.1.2.), a gélhengerek elkészítésének módja (4.2.1.), valamint a gélhenger beillesztése a PVC korongba (4.2.2.) megegyezett a 2. és a 4. fejezetben leírtakkal. A 4.2.3. alfejezetben leírt vegyszereken kívül felhasználtam még 25%-os NH_4OH -ból (Reanal) hígított 0,1 M-os NH_4OH oldatot, valamint vízmentes ecetsavból (Reanal) hígított 0,1 M-os CH_3COOH oldatot is.

8.3.3. Eredmények

Miután beleraktuk a PVC korongot a készülékbe és összeállítottuk azt, a gél áramerősség-feszültség karakterisztikáját mértük. A karakterisztika minden egyes

8.3. Kísérletek



8.4. ábra. a) A PVA gélek U-I karakterisztikájának mérésére szolgáló mérőkészülék elrendezési vázlatja. A két elektrolitoldatot a gél köti össze. Folytonos oldatutánpótlást valamint keverést tartottunk fent. A nyilak az oldatok áramlási útvonalát jelzik.

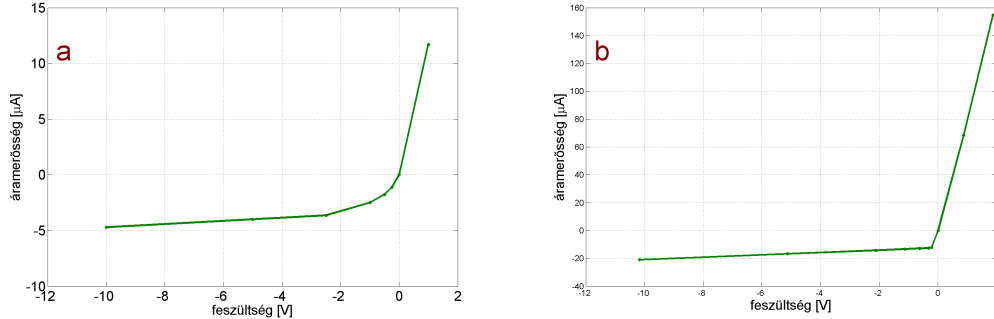
pontjának kimérése kb. 40 percet vett igénybe, mivel ennyi idő kell ahhoz, hogy egy ilyen hosszúságú gélben kialakuljanak az állandósult állapotbeli ionkoncentráció-profilok. Ez a gélhossz pedig azért volt szükséges, mivel a gél csak így polarizálható megfelelően. (A cél az, hogy a ráadott feszültség és a gélen mérhető feszültség között relatív kicsi (<5%) legyen az eltérés.) A kísérletek mérési eredményei az 8.5. ábra a) részén, gyenge savra és lúgra (CH_3COOH és NH_4OH) valamint a b) részén, erős savra és lúgra (HCl és KOH) láthatóak.

8.3.4. A fixált anionkoncentráció számítása a kísérleti U-I karakterisztikából

A gél gyengén savas zónájában lévő fixált anion koncentrációja meghatározható a mért karakterisztika meredekség/ I_{CRIT} arányából. Ezt az arányt, s_R -t a karakterisztika „relatív meredekségét”, jelen esetben így lehet definiálni:

$$s_R = 25,7mV \cdot \frac{\left| \frac{dI}{dU} \right|}{|I_{CRIT}|}. \quad (8.5)$$

8. fejezet. Gyenge sav - gyenge lóg diódák numerikus modellje és mérési eredményei



8.5. ábra. A mérőkészülékkel (8.4. ábra) mért áramerősség - feszültség karakterisztikák. A mérési körülmények: a) 0,1 M ecetsav és 0,1 M ammónium-hidroxid, b) 0,1 M sósav és 0,1 M kálium-hidroxid oldat a bal és jobb oldalakon. Mindkét esetben mindkét oldalon erős keverést alkalmaztunk.

(Az abszolútértékek csak ahhoz kellene, hogy az előjelek ne legyenek zavaróak.) Tekintve (8.1)-t, (8.3)-t és (8.4)-t ugyanez a relatív meredekség kifejezhető az optimális analitikus megoldás közelítéssel is:

$$s_R = D_H \cdot \frac{c_{FA}^w}{\alpha + \beta} \approx D_H \cdot \frac{c_{FA}^w}{P + Q}. \quad (8.6)$$

Amint látható, az s_R dimenziómentes arányszám független a gél geometriai méreteitől (a gél keresztmetszete és tengelymetszete kiesik a képletből), csupán a koncentrációk és diffúziós állandó arányait tartalmazza. Például, ha egy erős savat és lúgot használunk ugyanabban a c_0 koncentrációban, akkor a (7.7) szerint

$$P + Q = 2 \cdot c_0 \cdot (D_{OH} + D_H) \quad (8.7)$$

Azaz, ebben az esetben s_R két egyszerű faktor szorzataként adódik: c_{FA}^w/c_0 és $D_H/(D_{OH} + D_H)$. Felhasználva a (8.6) képletet és ismerve a peremfeltételeket c_{FA}^w számítható más esetekre is. Ezzel a számítási módszerrel kiszámítottuk a fixált töltés koncentrációját az U-I karakterisztika alapján (8.5. ábra), mind a gyenge mind az erős sav és lóg esetre. c_{FA}^w -re a következő eredményeket kaptuk $3,48 \times 10^{-4}$ M-os az erős elektrolitokkal mértek alapján, (adatok a 8.5. ábra b) részéből), de csak $1,96 \times 10^{-4}$ M-os lett a gyenge elektrolitok esetén (adatok a 8.5. ábra a) részéről). Amint azt már a 8.2.2. részben már említettük, az itt levezetett analitikus megoldás $P + Q$ -t kb. 10%-kal alulbecsüli gyenge elektrolitok esetén. Mindazonáltal, még ha meg is növeljük ezt a kisebb értéket 10%-kal a két koncentráció közötti eltérés ($2,16 \times 10^{-4}$ M-os és $3,48 \times 10^{-4}$ M-os) még mindig több mint 50% marad. Ez azt jelzi, hogy a gél anyaga nem teljesen közömbös az

8.4. Kitekintés

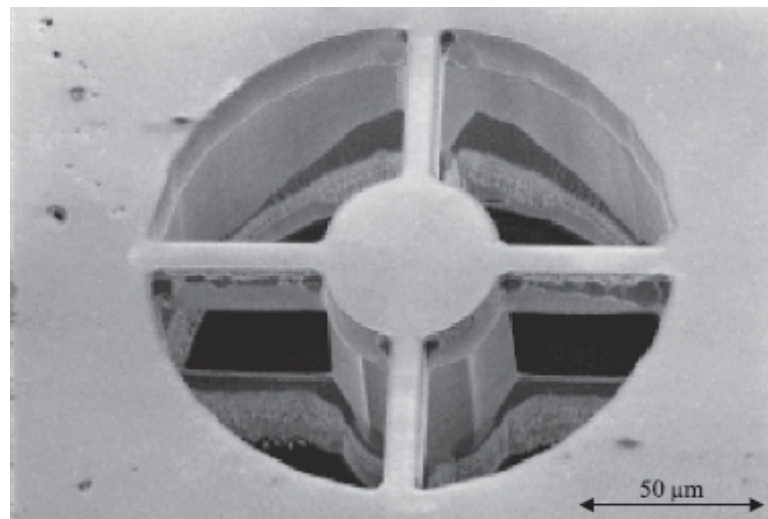
erős lúg okozta hidrolízisre, amely reakció jelentősen megnövelheti a fixált karboxilsavcsoportok koncentrációját [Iván et al. (2002, 2004)]. Ebből az következik, hogy a fixált töltés koncentrációjának sav - bázis diódával való meghatározásakor sokkal megbízhatóbb a gyenge elektrolitokkal kapott eredmény, mint az erős elektrolitokkal, mivel a gyenge sav és gyenge lúg alkalmazása kevésbé ártalmas a gélnek (vagy géltípustól függően akár teljesen ártalmatlan lehet).

8.4. Kitekintés

Az erős sav és lúg helyett gyenge savat és lúgot tartalmazó elektrolit diódák több új alkalmazási lehetőséget nyújtanak a mérésekben. Ezek egyike csupán, hogy savra vagy lúgra érzékeny, pl. biológiai anyagot tartalmazó hidrogélekkel is lehetséges már összeállítani diódát. Egy másik fontos különbség az erős és gyenge elektrolitokkal összeállított diódák esetén, amit a feszültségprofilok összehasonlításával lehet látni: 8.2. ábra C) része (erős) és 8.2. ábra c) része (gyenge). Az erős elektrolitok esetén a feszültségesés majdnem teljes egészében a gél középső, gyengén savas zónájára korlátozódik, ezáltal az elektromos térerősség e zónán kívül közel 0. Gyenge savak és lúgok esetén viszont, jelentős térerősség jelenik meg a külső zónákban is. Ezek a nagyobb térerősségek könnyen be tudják húzni a középső zónába azokat az ionokat, amelyek a lúgos vagy savas zónát szennyezik (pl. Cl^- ionok a lúgos oldalról, ha az KCl-lel szennyezett). A középső zónában ezek az ionok jelentősen megnövelik a dióda záróirányú áramát. Ily módon a savbeli vagy lúgbeli kis koncentrációjú sószennyezés is mérhető lehetne. Egy ilyen dióda detektorként használható lenne az ionkromatográfiában. Mindazonáltal, egy ilyen alkalmazáshoz a gél méretét le kellene csökkenteni, hogy gyorsabb legyen a rendszer. A gélt MEMS technológiával kombinálva, mint pl. egy irányított gyógyszeradagoló rendszerben [Ziaie et al. (2004)] egy jó alternatíva lehetne (ld. 9. fejezet).

9. fejezet

Egy irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben



9.1. ábra. A mikroszelep (géltartó furat) pásztázó elektronmikroszkópos képe a hidrogél nélkül [Ziaie et al. (2004)]

9.1. Mérési elv és előzmények

A fixált töltésekre irányuló kvalitatív vizsgálataink során erős savval (0,1 M-os HCl) és erős lúggal (0,1 M-os KOH), valamint elektrolitokkal (pl. KCl oldattal) végeztünk méréseket. A továbbiakban gyenge sav - gyenge lúgra tértünk át a rendszerek vizsgálata során, mivel az erős sav - erős lúg rendszernek egy nagy hátránya volt, hogy egy-két hét leforgása alatt a PVA gél keresztkötései a savas zónában részben felbomlottak, a lúgos zónában pedig bizonyos végcsoportok hidrolízise miatt a karboxilcsoportok száma némileg nőtt. Úgy találtuk, hogy a gyenge savaknak és lúgoknak nincs ilyen károsító hatása a gélekre, mivel a hidrogénion-, illetve hidroxidion-koncentrációjuk 2–3 nagyságrenddel kisebb az adott erős sav és erős lúg oldatoknál. Ebben a „kellemes” környezetben sokkal több gél-, illetve anyagfajta megvizsgálására nyílt lehetőségünk. A méréseket egy 3,2 mm hosszú és 0,7 mm átmérőjű PVA gélhengeren végeztük. Ilyen óriási méretekre azért volt szükség, mivel csak ilyen esetben tudtuk a gél megfelelően polarizálni (az áramelektrodon létrejövő összes feszültség 80–90%-a magán a gélen tudott esni). Sajnos, ez azt eredményezte, hogy egy nagyon lassú rendszerrel kellett a méréseket elvégezni, hiszen kb. 40–50 percbe telt, míg az U-I karakterisztikán egy áramértékhez tartozó ponthoz a rendszer a stabil aszimptotikus állapotába jutott. Egy jóval gyorsabb rendszerhez a gél méretét mindkét irányba le kell csökkentenünk, egyrészt hosszirányba, mivel az aszimptotikus koncentráció-eloszlás elérésének ideje a gél hosszával négyzetesen változik, másrészt pedig keresztirányba is, különben a gél nem tudjuk megfelelően polarizálni, ha a méretarányai megváltoznak.

9.2. A mérőeszköz

A mérések kivitelezéséhez használt készülék megegyezett a 4.2.3. fejezetben leírtakkal.

A mérésekhez használt MEMS chipet Ronald Siegel professzor (Department of Biomedical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis; [Ziaie et al. (2004)]) bocsátotta rendelkezésünkre. A chip elrendezése alapvetően hasonló: egy 1 mm vastag 5 mm × 5 mm-es téglatest alakú Si lapka, amelynek a közepén 5 × 5-ös elrendezés szerint speciális géltartó furatok vannak kiképezve, ahol a lapka kb. 150 μm-esre van elvékonyítva. Három különböző MEMS chipet használtunk. A legegyszerűbb chip esetén nincsenek furatok, a második fajtánál a furatok el vannak készítve, de nincsenek feltöltve géllal, a harmadik esetben pedig a furatok teljesen ki vannak töltve N-izopropil-akrilamid géllal (NIPA gél).

9. fejezet. Egy irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben

9.2.1. A MEMS technológia rövid ismertetése

MEMS = Micro-Electro-Mechanical Systems = Mikro-elektro-mechanikai rendszerek

Olyan integrált rendszerek, amelyeket mikrotechnológiai módszerekkel hoznak létre - általában - egy Si chipen (lapkán), ahol mechanikai elemek, érzékelők, beavatkozók és jelfeldolgozó elektronika alakíthatók ki. Mérettartományuk a μm -mm-es tartomány. A kialakítás során felhasznált technológia a mikrogépészet módszereit - ahol a szilíciumszelet egyes térfogatrészeit szelektíven eltávolítják - és az integrált áramköri (IC) technológiát ötvözi. Ezen módszerek felhasználásával olyan mikroméretű rendszerek alakíthatók ki, amelyek a környezet valamely fizikai paraméterét képesek érzékelni és azt elektromos jellé alakítani, illetve fordítva, az elektromos jel alapján a környezetükön változtatásokat végrehajtani [Bársony (2003); Kovacs (1998)]. A rendszer alkalmazási lehetőségei nagyon szerteágazóak. Ismeretesek például biológiai (pl. DNA microarray), orvosi (pl. cochlear implant), járműipari (pl. gyorsulásmérő, ami a légzsákot aktiválja) alkalmazások. Magyarországon több helyen folynak ezzel kapcsolatos kutatások pl. KFKI-MFA, SzTAKI és PPKE-ITK.

9.3. Mérések a MEMS chippel

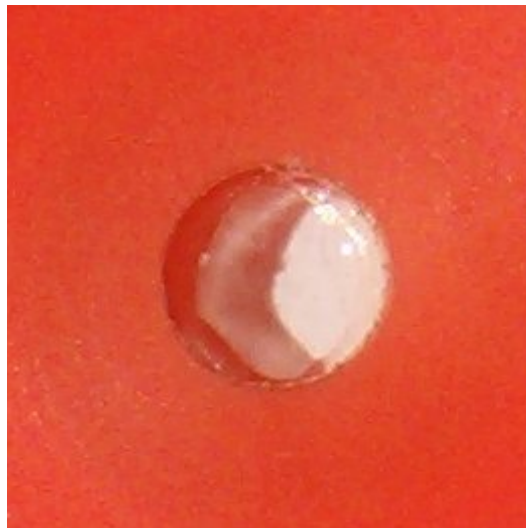
A MEMS chipet abból a célból kezdtük el használni, hogy egy gyors készüléket lehessen kialakítani, kihasználva azt, hogy a MEMS chipben a NIPA (N-izopropil-akrilamid) gélek hossza kb. 100–150 μm átmérőjük pedig 80-100 μm . Ugyanazt a mérési elrendezést használtuk, amellyel a PVA géleket vizsgáltuk, viszont a PVC korongot (ld. 4.1. ábra b) részén) egy kicsit módosítanunk kellett, hogy a mérésekhez a MEMS chipet bele tudjuk ágyazni. A téglalap alakú Si chipet epoxiragasztóval ragasztottuk a PVC korongokba esztergált mélyedésbe. Az epoxiragasztóra azért volt szükség, hogy a két oldattér csak a MEMS chipben lévő lyukakon át vagy a lyukakba helyezett NIPA géleken át tudjanak érintkezni, és sehol máshol. A 9.2. és 9.3. ábrákon lehet látni a beragasztott kis MEMS chipet. Vigyáztunk arra is, hogy a ragasztás során az epoxiragasztó ne fedje be és/vagy zárja el a lyukakat. A 9.3. ábra c) és d) részén a sárgás elszíneződés annak tulajdonítható, hogy a MEMS chipben NIPA gél van, ami miatt telített vízgőzben kellett dolgoznunk, hogy ne száradjon ki, ezért az epoxiragasztóba is belekondenzált a vízgőz a kötés során, valamint a későbbiek során is egyfolytában vízben tároltuk.

9.3. Mérések a MEMS chippel



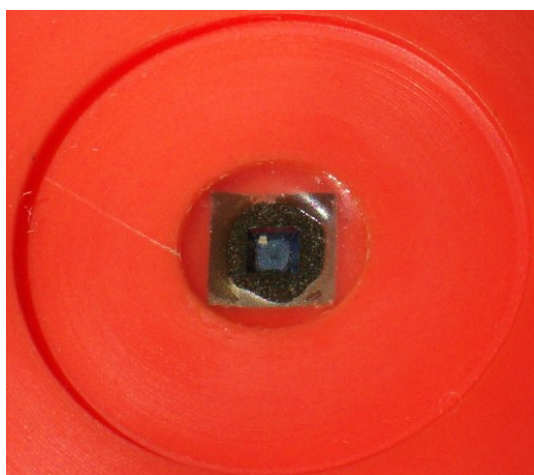
a)

„Sima” plexiüveglap beragasztva
előlről



b)

hátról



c)

A beragasztott Si chip lyukak nélkül
előlről



d)

hátról

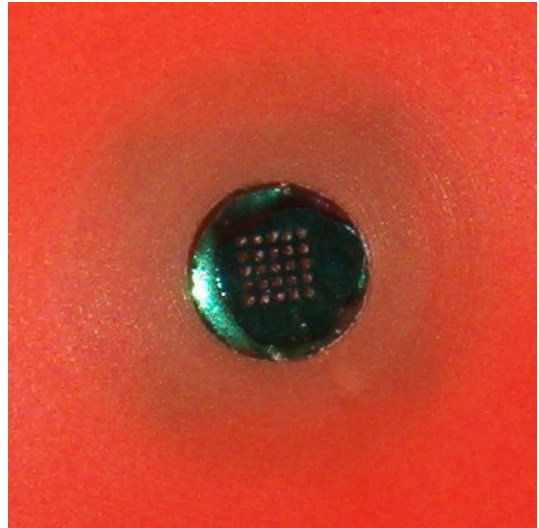
9.2. ábra. A PVC korongba beragasztott sima plexiüveglap valamint a lyukak nélküli Si chip képe

9. fejezet. Egy irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben



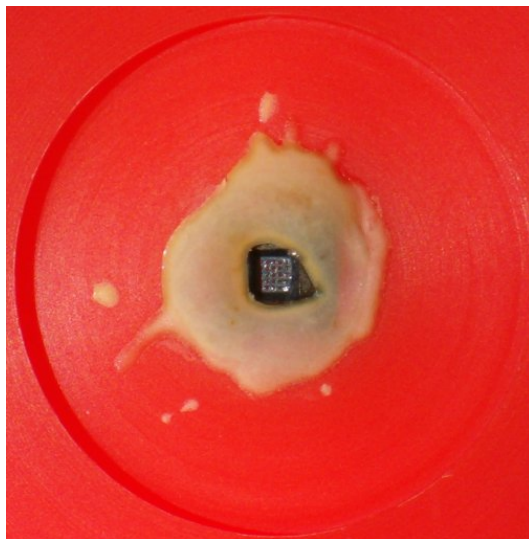
a)

A beragasztott lyukas Si chip
előlről



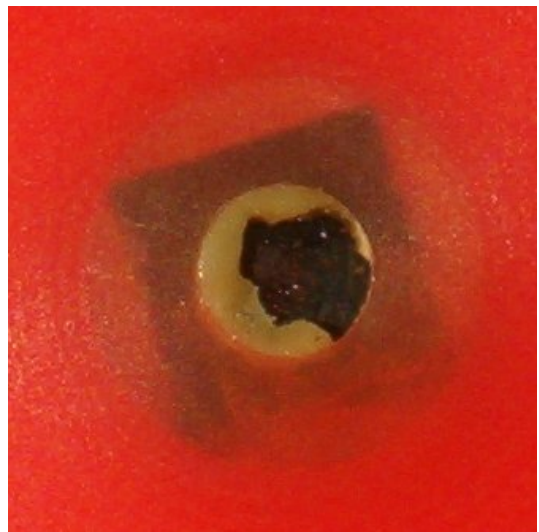
b)

hátról



c)

A beragasztott géles Si chip
előlről



d)

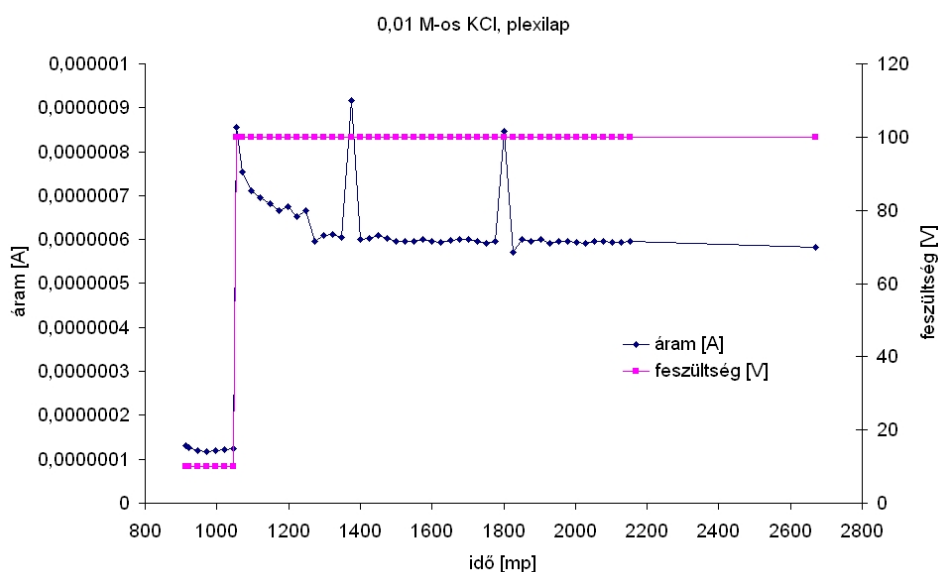
hátról

9.3. ábra. A PVC korongba beragasztott lyukas és géles Si chip képe

9.3. Mérések a MEMS chippel

9.3.1. Mérési eredmények

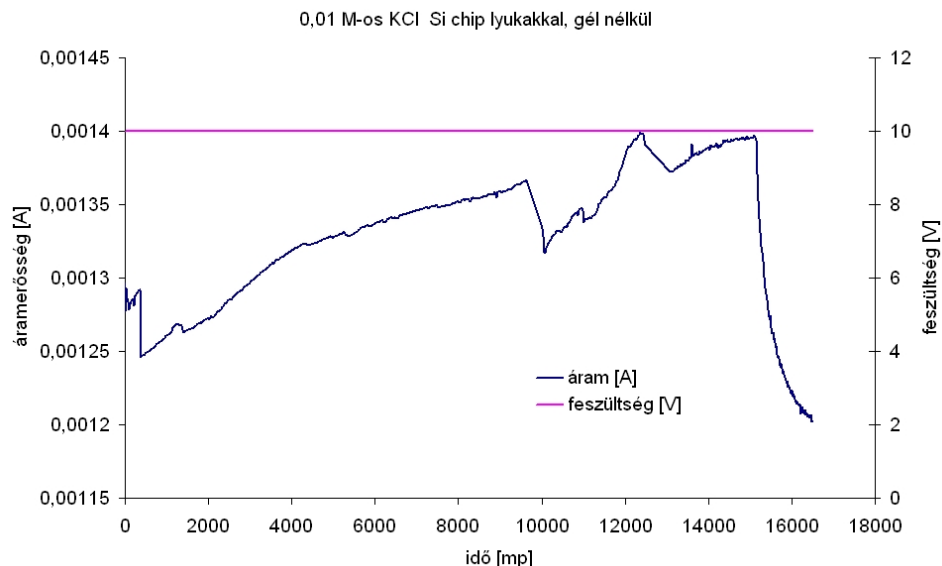
A mérések során a vezetőképesség-mérésekhez elektrolitos (0,01 M-os KCl) az U-I karakterisztikákhoz valamint az áram vagy feszültség időbeli változásának méréséhez gyenge sav - gyenge lúgos (0,1 M-os CH_3COOH - 0,1 M-os NH_4OH) méréseket végeztünk. A méréseim során megmértem a lyuk nélküli Si chip U-I



9.4. ábra. A PVC korongban lévő plexiüveglappal mért áramerősség- és feszültség-változás. A feszültséget 10 V-ról 100 V-ra emeltem és 0,01 M-os KCl oldatban mértem. (Megjegyzés: az áramerősség csupán $0,6 \mu\text{A}$ 100 V-os feszültségkülönbség esetén; az áram kb. 500 mp alatt beállt)

karakterisztikáját (9.6. ábra), amitől azt vártam, hogy nem vagy csak nagyon kicsi áram folyik, arra gondolva, hogy az anyaga, a tiszta Si, ilyen körülmények között nem vezető. Ezzel szemben, a plexiüveglapos méréssel (9.4. ábra) összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a tiszta Si mégis mérhetően vezet ezen körülmények között. A plexiüveglap esetén az áram $0,6 \mu\text{A}$ volt 100 V-os feszültesítés esetén, míg a Si chip esetében (lyukak nélkül) $2 \mu\text{A}$ volt 10 V-nál, ami kb. $20 \mu\text{A}$ -t jelentene 100 V-on, ami egy 30-szoros vezetőképesség-különbség. Ebből az következik, hogy a Si, még lyukak nélkül is vezet, azaz az áram vezetésének mechanizmusa megváltozik a Si felületén ionsról elektronvezetésre és vissza a Si chip másik oldalán, ezáltal a Si két oldala mint anód és katód is működik. Ez egy olyan jelenség, ami a jelenlegi mérési módszert csak zavarja, mivel egy háttéráramot szolgáltat

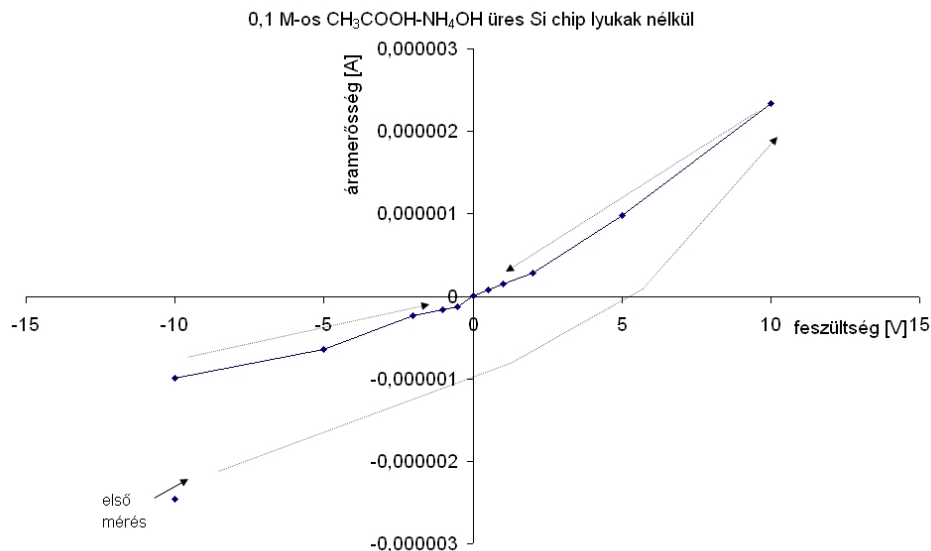
9. fejezet. Egy irányított gyógyszeradagoláshoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben



9.5. ábra. A PVC korongban lévő, gél nélküli, lyukas Si chippel mért áramerősség és feszültség változás 4,5 órán át. A feszültséget 10 V-on tartottam, a KCl koncentráció 0,01 M-os volt. (Megjegyzés: az áramnak van egy folytonos „mászása”, és valamiért instabillá vált a 10000 mp és a 15000 mp környékén.)

mind nyitó-, mind záróirányban. (A 9.4. ábrán észlelt kis áram valószínűleg az epoxiragasztó vagy egy hajszálvékony csatorna miatt folyik, de mindenképpen elhanyagolható a Si-mal 0,001 M-os KCl-ban mért áramhoz képest, valamint a továbbiakban a gyenge savval és lúggal végzett mérésekhez képest is.) Egy másik érdekes jelenség volt az áram „mászása”, amit sem megszüntetni nem tudtunk, sem megtalálni az okát. A 9.5. ábrán látható a hosszú ideig tartó mászás. Azt gyanítottuk, hogy valamilyen buborék elzárja a lyukat, és az okoz valamifajta instabilitást, de megvizsgálva több eltérő nyomáskülönbséggel, arra a következtetésre jutottunk, hogy valami többről van szó. Megfigyeltük továbbá azt is, hogy a Si chip érzékeny valamennyire az áram irányára. A 9.7. ábra egy valódi U-I karakterisztikát mutat a géles Si chipen. Általánosságban véve, ez tényleg egy jó dióda-karakterisztika, és eltekintve a mászástól, valamint a feszültség instabilitásoktól kis feszültségértékek esetén, a MEMS chip gyorsnak bizonyult, beváltotta a hozzá fűzött ilyen irányú reményeinket. A záróirányú kis feszültségek esetén ($-1 \dots 0$ V között) az instabilitás reprodukálható volt, de az okát nem sikerült kiderítenünk. Az áram mászása miatt az U-I karakterisztikát úgy vettük fel, hogy minden mérési pontnál vártunk negyed órát és - a mászástól függetlenül - az

9.4. Konklúzió



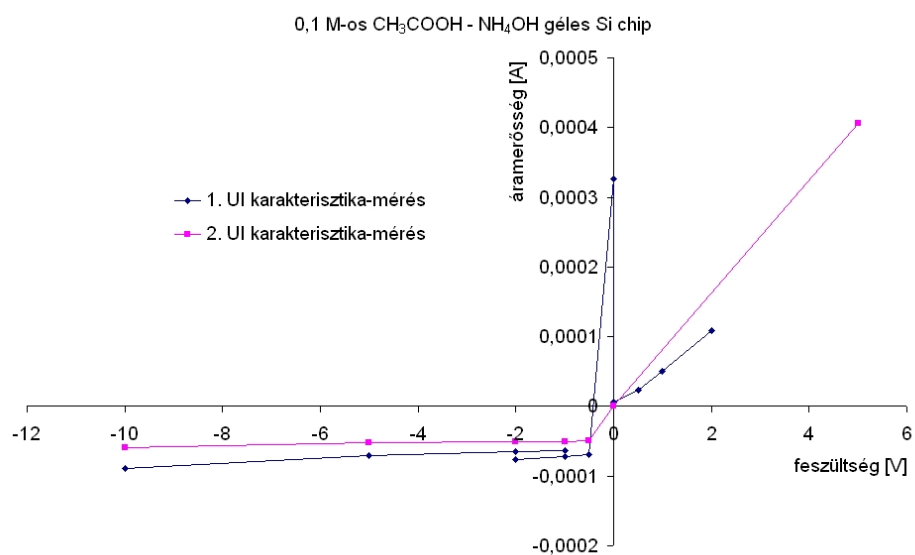
9.6. ábra. A PVC korongban lévő lyuk nélküli Si chip U-I karakterisztikája.
(Megjegyzés: μA nagyságrendű áram folyik!)

akkori értékét ábrázoltuk.

9.4. Konklúzió

A meglévő készülékkel méréseket végeztem abból a célból, hogy megállapítsam, könnyen véghez lehet-e vinni a gél méretének arányos csökkentését a MEMS chip segítségével. Ennek érdekében a MEMS chipet beillesztettem a módosított PVC korongba epoxiragasztó segítségével. Egy kellemesebb környezetben (gyenge sav és gyenge lúg) kimértem a NIPA gél U-I karakterisztikáját. A karakterisztika dióda jellegű volt, és az aszimptotikus állapotot kb. 1–3 perc alatt elérte. Néhány effektus, amelyeket a Si anyagából adódónak tulajdonítunk, bizonytalanságokat okozott a mérésben, mászást, valamint hirtelen, ugrásszerű áramerősség-változás. De amennyiben ezeket a jelenségeket ki lehetne küszöbölni, az már az eddigi mérésekből is jól látható, hogy nagyon gyors diódát kaphatunk. A továbbiakban ígéretet kaptunk rá, hogy folytonos SiO_2 -dal bevont MEMS-eket gyártanak számunkra. Remélhető, hogy így jóval stabilabb eredményeket kapunk, hiszen ebben az esetben a Si-on átfolyó árammal nem kell számolnunk.

9. fejezet. Egy irányított gyógyszeradagolóhoz tervezett MEMS chip alkalmazása elektrolit dióda kísérletekben



9.7. ábra. A PVC korongban lévő géles Si chip U-I karakterisztikája. (1. megjegyzés: záróirányban kis feszültségek esetén nagyon bizonytalan áramerősség-értékek. 2. megjegyzés: az áram „mászása” itt is mérési nehézségeket okozott.)

9.4. Konklúzió

10. fejezet

Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

10.1. Bevezetés

Köztudott, hogy az oszcillációs és kaotikus nemlineáris rendszerek különösen érzékenyek a paraméterváltozásra. Ezt a tulajdonságot fel lehet használni ezen paraméter érzékeny meghatározására. Ezt a módszert először, Noszticzius és munkatársai alkalmazták kémiai rendszerekben [Noszticzius et al. (1987b, 1989)]. Ők a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) oszcillációs reakciót tanulmányozták - amely, összetevőit tekintve malonsavat, Ce^{4+} vagy ferroin katalizátort, valamint $NaBrO_3$ -ot és kénsavat tartalmaz - egy folytonosan kevert tartályreaktorban (CSTR). Azt tapasztalták, hogy a rendszer különösen érzékeny volt nyomnyi mennyiségű vas és formaldehid szennyezésre. Észrevették, hogy ez a viselkedés felhasználható arra, hogy meghatározzák ezen szennyező anyagok koncentrációját. Később Peter Strizhak és munkatársai szisztematikusan elkezdtek azt tanulmányozni [Didenko and Strizhak (2001); Strizhak and Khavrus (2000); Strizhak et al. (2001); Yatsimirskii et al. (1996)], hogy a BZ reakció különböző változatait hogyan lehet használni az analitikai kémiában. Ők például olyan rendszert tudtak létrehozni, amellyel a talliumionok mennyiségének meghatározása kb. $10^{-11} - 10^{-12}$ mol/liter érzékenységgű volt [Strizhak et al. (2001)]. Oszcillációs kémiai reakciókat néhány helyen alkalmaznak analitikai kémiai célokra, de csak nagyon specifikus feladatok esetén. A Bray-Leibhafsky (BL) reakciót (összetevői: HIO_3 , H_2O_2 és H_2SO_4) aszkorbinsav meghatározásra használta fel egy szerb kutatócsoport, L. Kolar-Anič és munkatársai [Pejič et al. (2003); Vukojevič et al. (1999)]. A Briggs-Rauscher (BR) reakciót (H_2O_2 , HIO_3 , $MnSO_4$ és malonsav) pedig antioxidánsok hatásának vizsgálatára, valamint paracetamol koncentrációjának meghatározásához alkalmazta

10.2. Az elv alkalmazása egy egyszerű (nem oszcillációs) rendszeren

egy olasz kutatócsoport [Cervellati et al. (2000, 2001, 2002a,b, 2004)].

10.2. Az elv alkalmazása egy egyszerű (nem oszcillációs) rendszeren

Mindebből világosan látszik, hogy az oszcillációs vagy kaotikus viselkedésű dinamikai rendszerek érzékenyen tudják jelezni valamely paraméterükben (pl. hőmérséklet vagy katalizátor-koncentráció) bekövetkező kis változást is. Mint már említettük, az elvet sikeresen lehetett alkalmazni a BZ, a BL és a BR reakciókban. Azonban a legtöbb kémiai rendszer sokkal egyszerűbb dinamikával rendelkezik még CSTR-ben is, ezáltal úgy tűnik, hogy a lehetséges alkalmazások száma véges, hiszen a dinamikai rendszerek túlnyomó többségében (még ha nemlineáris is) minden paraméterérték esetén van legalább egy stabil stacionárius állapot, és ezáltal nem mutat bifurkációt határciklusos oszcillációba vagy káoszba. Az oszcillációs dinamikához szükség van egy pozitív visszacsatolásra a rendszerben [Noszticzius et al. (2005)], amely visszacsatolás általában hiányzik az egyszerű fizikai rendszerekből. Célunk tehát az volt, hogy létrehozzunk egy ún. „hibrid” automatát, amellyel át tudunk alakítani „közönséges” (nem oszcilláló) dinamikai rendszereket oszcilláló és kaotikus rendszerekké, hogy a fenti elvet szélesebb körben lehessen alkalmazni.

10.3. Hibrid automata

Úgy gondoltuk, hogy a hibrid automatának nevezett szabályozási rendszerek előnyösen alkalmazhatóak erre a célra.

A hibrid automata *per definitionem* a formális modellje egy - kevert - diszkrét-folytonos rendszernek [Henzinger (2001)]. Ez a fogalom egy olyan rendszert jelöl, amely két alrendszerből áll:

- egy egyszerű analóg fizikai (lineáris vagy nemlineáris) rendszerből, valamint
- egy digitális rendszerből, esetünkben egy számítógépből.

A két rendszer össze van kapcsolva: az analóg rendszer egy változóját mérjük és ez a mért változó lesz a bemeneti jel a számítógép számára. Ezek után a számítógép megadja az analóg rendszer egy másik változójának következő állapotát, amelyet a bemeneti jelből számít (azaz a kimenet a szabályozott változó). Valójában ez a folyamatirányítás egy klasszikus kapcsolási modellje. (Pl. egy termosztát hőmérsékletének a szabályozása. Itt a bemenő jel a mért hőmérséklet a kimenő jel pedig a fűtőteljesítmény.)

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

A klasszikus folyamatirányítás célja¹ a visszacsatolt rendszer névleges és belső stabilitásának fenntartása, ahol a szabályozókört úgy tervezik, hogy mindig stabil stacionárius állapotba juttassa vagy tartsa a rendszert az arra jellemző kisebb vagy nagyobb perturbációk esetén is. Ez csak akkor tud megvalósulni, ha a szabályozókör a korlátos perturbáló függvényekre korlátos választ ad [Morari and Zafiriou (1989)], vagy más megfogalmazásban a perturbációra egy lecsengő, nullába tartó tranziens válasza van [Nise (1995)].

A mi módszerünk újdonsága ezzel szemben abban rejlik, hogy egy olyan algoritmust alkalmazunk, amely egy oszcillációs vagy kaotikus aszimptotikus állapotához vezet. Ezek azok az állapotok, amelyek érzékenyen tudnak reagálni a paraméterváltozásra a két alrendszer bármelyikében. Természetesen minket itt az analóg rendszer paraméterei érdekelnek, amelyeket ilyen módon érzékenyen tudunk mérni.

10.4. Az elv alkalmazása egy gázszenzoron

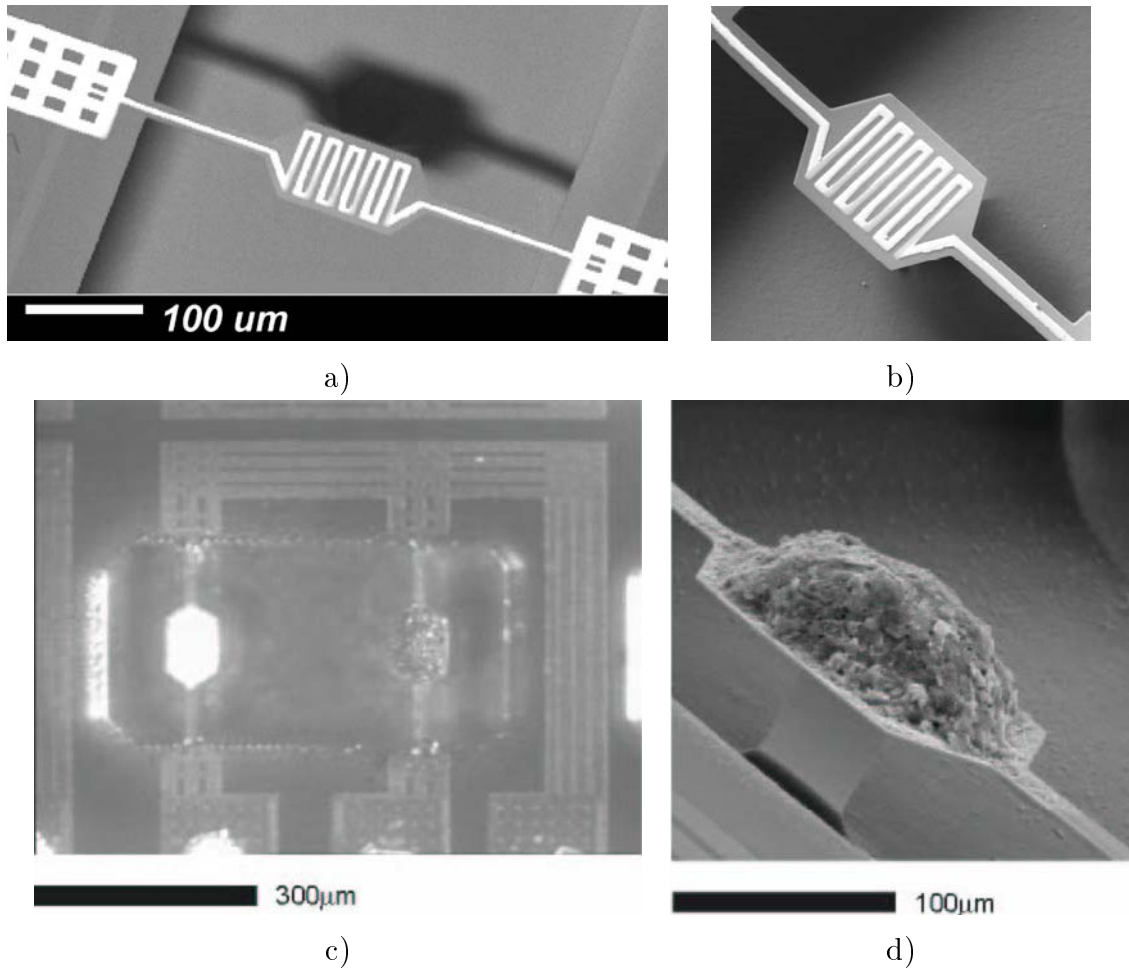
Egy olyan speciális gázszenzort alkalmaztunk, amely éghető gázokat (pl. metán, hexán, alkoholgőz) tud érzékelni a levegőben. Az érzékelő egy Al_2O_3 hordozós Pt katalizátorral bevont platina fűtőszál. A platinát és a katalizátort elektromos áram fűti olyan hőmérsékletre (500–800 °C), hogy a katalizátor felületén létrejön az éghető gáz és a levegő oxigénjének reakciója. A gáz égése során az égéshő megnöveli a platinaszál hőmérsékletét is, amit a szál megnövekedett ellenállásának mérésével lehet detektálni. Általában két ilyen platinaszál van egy Wheatstone-hídba kapcsolva, az egyik be van vonva katalizátorral a másik pedig nincs. A híd egyensúlyban van tiszta levegő esetén (éghető gáz nélküli környezet), majd az éghető gáz jelenlétekor a híd kibillen, egy feszültségkülönbség jelenik meg, amelyet erősítenek és mérnek. Ilyen érzékelőket az MTA Anyagtudományi Intézetében készítenek Dücső Csaba és munkatársai félvezető és MEMS technológiával [Dücső (2003); Dücső et al. (2003); Fürjes et al. (2004)] (ld. 10.1. ábra).

Ezt a gázérezékelő rendszert ideálisnak találtuk ahhoz, hogy kipróbáljuk rajta az új mérési elvünket, mivel az ellenállás (amely arányos a hőmérséklettel) könnyen mérhető bemeneti jelként a számítógép számára. Ezután valamilyen algoritmust megvalósítva a számítógép megadhatja kimenetként az áramerősséget, amelyet szintén egyszerű kezelni.

Bár az új mérési elv egyszerű, mégis a célunk megvalósításához szükségünk volt egy számítógép-vezérelt, megfelelően pontos és gyors áram- és feszültségforrásra és mérőműszerre. Mi egy *Keithley 2410 SourceMeter*-t használtunk. A

¹ A három alapvetően szempont: tranziens válasz jellege, állandósult állapotbeli válasz pontossága és stabilitás.

10.4. Az elv alkalmazása egy gázszenzoron



10.1. ábra. a) és b) a nem katalizátoros és d) a katalizátoros platinaszálak elrendezésének elektronmikroszkópos képe, valamint c) a két platinaszál infravörös termográfival készült képe (a képeket Dücső Csaba és Fürjes Péter bocsátotta rendelkezésünkre [Dücső et al. (2003); Fürjes et al. (2004)]).

készülékhez egy OTKA pályázat elnyerésével jutottunk.

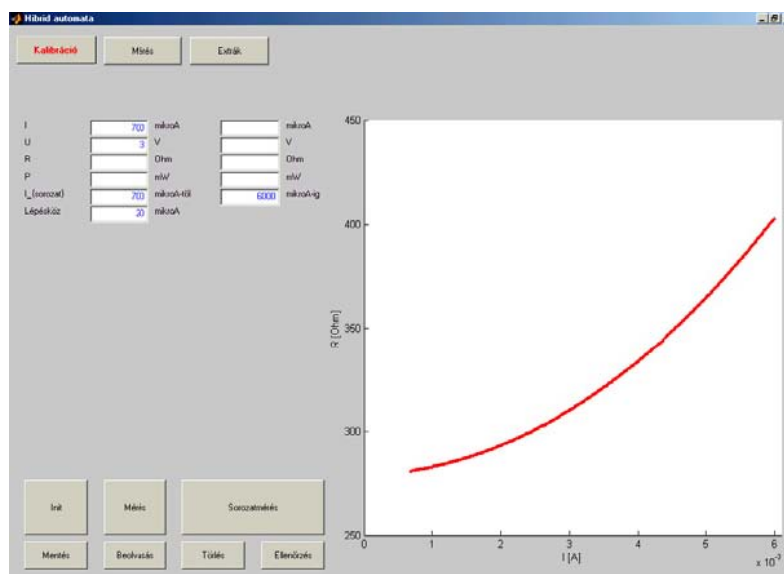
A következő feladat az volt, hogy írjunk egy olyan számítógépes programot, amely egy egyszerű fűthető platinaszálát a számítógéphez kapcsolva egy komplex dinamikai rendszerré alakít. Az alábbi kapcsolást hoztuk létre:

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

mért változó: x (a $0 \dots 1$ intervallumba átskálázott R ellenállás)
szabályozott változó: I (az áramerősség)
dinamikai paraméter: c (az éghető gáz koncentrációja a levegőben)

Különböző algoritmusokat (pl. differencia- és differenciálegyenleteket) lehet alkalmazni, hogy egy kívánt komplexitású rendszert létrehozzunk. Első lépésként az egyik legegyszerűbb algoritmust, a Logisztikus leképezést alkalmaztuk (10.3). Továbbá, a bevezető referenciamérésekhez katalizátor nélküli platinaszálat használtunk (10.7. fejezet). A rendszer ebben az esetben is érzékeny a c dinamikai paraméterre, de ilyenkor az éghető gáz jelenlétében a platinaszálat körülvevő gáz-tér hővezető-képessége változik meg. Természetesen ilyenkor az érzékenység jóval kisebb, de a bevezető kísérletünk célja csupán az elv demonstrálása volt.

10.5. A Logisztikus leképezésen alapuló mérőrendszer összeállítása



10.2. ábra. A kalibrációs görbe és a program kalibrációs felhasználói felülete. A függőleges tengelyen az ellenállást $[\Omega]$, a vízszintes tengelyen az áramot $[A]$ ábrázoltuk.

10.5. A Logisztikus leképezésen alapuló mérőrendszer összeállítása

A programot MATLAB[®]-ban írtam, hogy kihasználhassam a programcsomag által kínált lehetőségeket a felhasználói felület programozása és a mátrixoperációk terén. A MATLAB[®] program és a készülék közötti kommunikációhoz be kellett szerezni a MATLAB[®] Instrument Control Toolbox-át. A SourceMeter-rel való kommunikációhoz előzőleg az egyszerűbb mérésekhez használt TestPoint[®] programot használtuk (ld. 4.2.5), de ehhez a feladathoz az nem volt elég fejlett (mátrixoperációk, ábrázolások stb.).

A készülékkel való alapvető (hardveres és szoftveres) kapcsolat létrehozása után egy kalibrációs görbét kell kimérni, amely ahhoz szükséges, hogy tudjuk a függvénykapcsolatot tiszta levegő esetén az áram és az annak megfelelő ellenállás között. A program, a különböző áramértékeken végigszaladva és megmérve az ellenállást, felveszi a kalibrációs görbét:

$$R_n = f(I_n).$$

A jelenlegi elrendezésnél az áram 700 μA és 6 mA között mozog, az ellenállás pedig 280 Ω és 400 Ω között (10.2. ábra). A 6 mA azért lett megszabva maximumnak, mivel ezek a Pt ellenállások kb. 20 mW-t bírnak ki (különben túlmelegednek és elpattannak) és ekkora teljesítményt a 6-7 mA közötti áramtartományban vesznek fel.

Egy mérési ciklus a következőképpen zajlik. A program egy kezdeti I_0 áramértéket - a felhasználó által x_0 -ként megadott értékből kiszámítva - ráad a platinaszállra, amely alapértéke 1 mA, majd az aktuális ellenállásérték kiszámításával (R_n) folytatja, amelyet úgy kap, hogy megméri a platinaszállon eső feszültséget (U_n) és ismerve a ráadott áramerősséget (a mérés ciklikussága miatt most ezt nevezzük I_n -nek) kiszámítja az $R_n = U_n/I_n$ -t. Ezután a program kiszámítja az x_n -et - a Logisztikus leképezés változójának n-dik értékét - a következő képlet felhasználásával:

$$x_n = \frac{R_n - R_0}{R_{max} - R_0} = \alpha \frac{R_n - R_0}{R_0} \quad (10.1)$$

ahol α a skálázási tényező:

$$\alpha = \frac{R_0}{R_{max} - R_0}, \quad (10.2)$$

továbbá R_{max} a kalibrációs görbéről a legnagyobb áram esetén mért maximális ellenállásérték, R_n az aktuális (n-dik) ellenállásérték és R_0 a szobahőmérsékleten (legkisebb áramértéknél) mért ellenállás.

x_n kiszámításával lényegében átskálázzuk az ellenállásértékeket a (0,1) intervallumba. Ismerve x_n -t a Logisztikus egyenlet (10.3) segítségével kiszámítjuk x_{n+1}^{terv} -t, amihez szükséges az ellenállásértékek átskálázása, hiszen a Logisztikus leképezés változója (x_n és x_{n+1}^{terv}) csak (0,1) intervallumbeli értékeket vehet fel.

$$x_{n+1}^{\text{terv}} = \lambda \cdot x_n \cdot (1 - x_n) = g(x_n, \lambda) \quad (10.3)$$

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

ahol λ a Logisztikus paraméter, amely 0 és 4 között vehet fel értékeket, $g(x_n, \lambda)$ -val pedig azt jelezzük, hogy bár a g függvény most a Logisztikus leképezés¹, bármilyen másik leképezés is számításba jöhet, amelyben van instabilitás, bifurkáció. Esetünkben x_{n+1}^{terv} jelölésében azért szerepel a „terv” felső index, mivel ekkor x_{n+1}^{terv} még csak egy számolás eredménye, egy tervezett érték, hiszen a következő ciklusban megmért x_{n+1} aktuális értéke a platinaszál környezetétől függően eltérhet x_{n+1}^{terv} számított értéktől. A számított x_{n+1}^{terv} -t felhasználva kiszámítjuk R_{n+1}^{terv} -t, kifejezve azt (10.1)-ből:

$$R_{n+1}^{\text{terv}} = R_0 \cdot \left(\frac{x_{n+1}^{\text{terv}}}{\alpha} + 1 \right) \quad (10.4)$$

Ezután az I_{n+1} áram értékét számítjuk ki R_{n+1}^{terv} -ből a kalibrációs görbe felhasználásával (jelenleg lineáris interpolációval). I_{n+1} kiszámítása után ráadjuk ezt az áramot a platinaszálra a Keithley áramforráson keresztül, és várunk 10 ms-t a következő ciklus indítása előtt, így egy ciklus összesen kb. 150 ms alatt zajlik le (azért csak ilyen „lassan”, mivel a készülékkel való kommunikáció, a számítások és az ábrázolások ideje is beleszámít). A platinaszálnak szüksége van ennyi időre, hogy a rajta keresztül folyó áram hatására az ellenállása (hőmérséklete) elérje az állandósult értékét. A ciklus itt újratekődik, amikor megmérjük a szálon eső feszültséget ugyanazon Keithley műszer segítségével.

Egy ciklus röviden így zajlik:

$$\begin{aligned} x_n \rightarrow x_{n+1}^{\text{terv}} = g(x_n, \lambda) \rightarrow R_{n+1}^{\text{terv}} = R_0 \cdot \left(\frac{x_{n+1}^{\text{terv}}}{\alpha} + 1 \right) \rightarrow \\ \rightarrow I_{n+1} = f^{-1}(R_{n+1}^{\text{terv}}) \rightarrow \underbrace{I_{n+1}}_{\text{forrásként}} \rightarrow \underbrace{\tau}_{\text{várakozás}} \rightarrow \underbrace{U_{n+1}}_{\text{mérés}} \rightarrow \end{aligned} \quad (10.5)$$

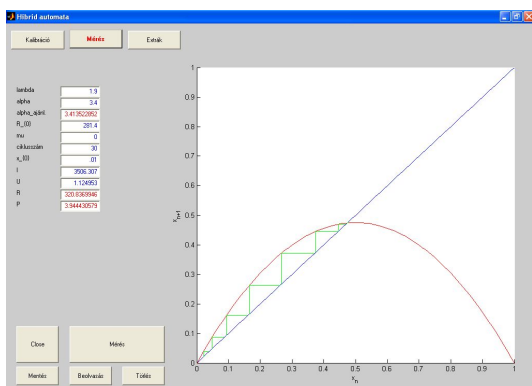
$$\underbrace{\rightarrow R_{n+1} = \frac{U_{n+1}}{I_{n+1}} \rightarrow x_{n+1} = \alpha \frac{R_{n+1} - R_0}{R_0}}_{\text{számítás}} \rightarrow x_{n+1}$$

10.6. Mérések tiszta levegőben

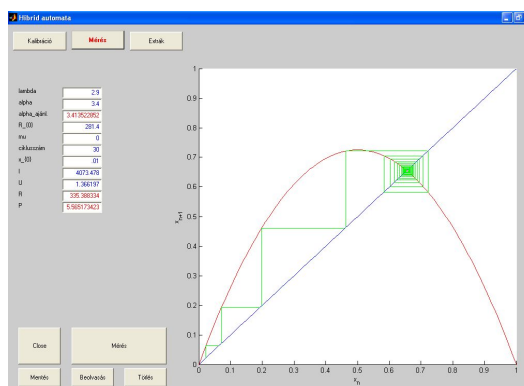
Ha a platinaszálat körülvevő légrézszben nincs éghető gáz, akkor a fentiek alapján a mérés egy iteráció utáni leképezése pontosan ugyanúgy kell kinézzen, mint a Logisztikus leképezés (eltekintve néhány apróbb eltéréstől, amelyek abból adódhatnak, hogy az áramforrás, digitális műszer lévén, 7 tizedesjegyet használ) és a

¹Ez az egyik legtöbbet vizsgált, és legjobban ismert leképezés. Ezt először Pierre François Verhulst írta fel és vizsgálta logisztikus demográfiai modellként 1838-ban.

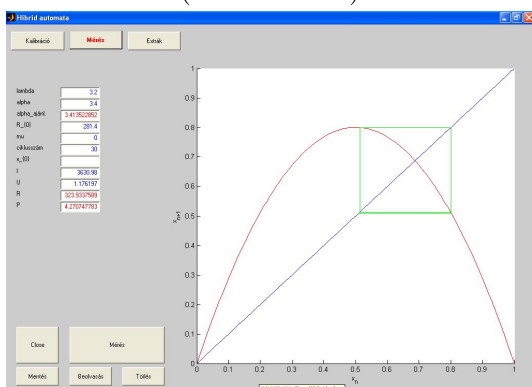
10.6. Mérések tiszta levegőben



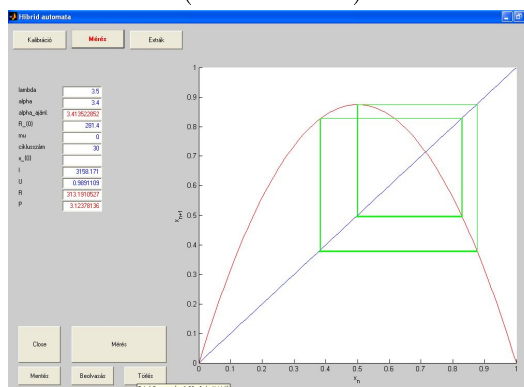
a)
 $\lambda = 1.9$
 stabil steady state
 (tranzienssel)



b)
 $\lambda = 2.9$
 stabil steady state
 (tranzienssel)



c)
 $\lambda = 3.2$
 periódus 2
 (aszimptotikus)



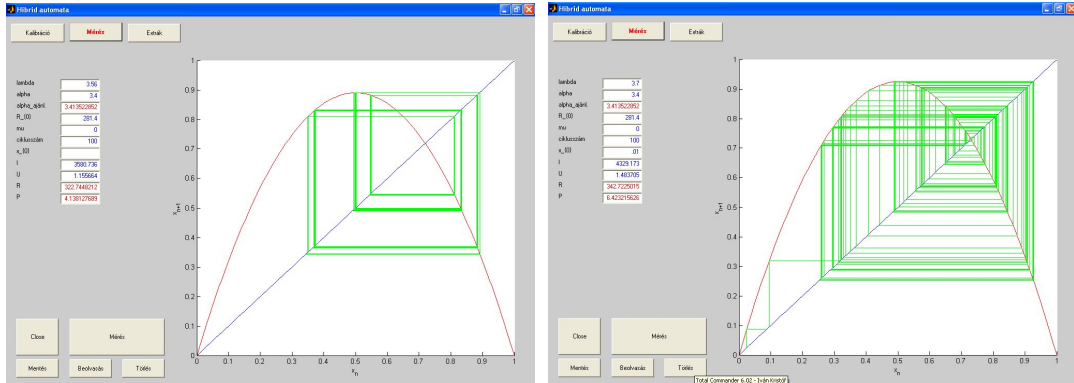
d)
 $\lambda = 3.5$
 periódus 4
 (aszimptotikus)

10.3. ábra. Mérési ábrák és a mérési felhasználói felület a Logisztikus leképezéses rendszer néhány jellegzetes állapotában. A függőleges tengelyeken x_{n+1} -dik értékét, a vízszinteseken pedig az n -dik értékét ábrázoltuk.

dinamikai viselkedés is ennek fog megfelelni az egyes paraméterértékeknél. Ezt a 10.3. és 10.4. ábrák a) – d) részein szemléltetjük a rendszer néhány jellegzetes állapotának bemutatásával.

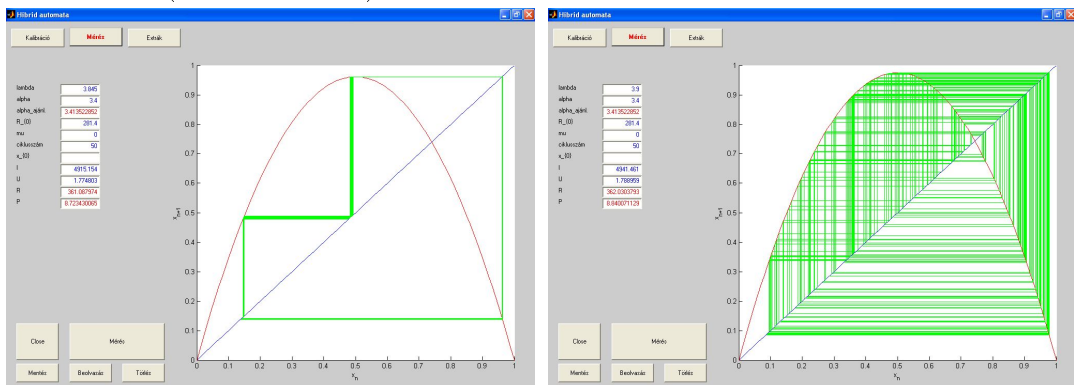
A 10.3. és 10.4. ábrákon a Logisztikus leképezés úgy néz ki, mintha pusztán

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez



a)
 $\lambda = 3.56$
 periódus 8
 (aszimptotikus)

b)
 $\lambda = 3.7$
 káosz



c)
 $\lambda = 3.845$
 periódus 3 ablak
 (aszimptotikus)

d)
 $\lambda = 3.9$
 káosz

10.4. ábra. Mérési ábrák és a mérési felhasználói felület a Logisztikus leképezéses rendszer néhány jellegzetes állapotában. A függőleges tengelyeken x_{n+1} -dik értékét, a vízszinteseken pedig az n -dik értékét ábrázoltuk.

matematikai iteráció eredménye lenne. A célunk pontosan ez volt, hogy mérési hibán belül reprodukáljuk a leképezést. Fontos azonban még azt hozzátenni, hogy az iterációk közötti 10 ms-os várakozás a platinaszál időállandója miatt szükséges volt, mivel ezen várakozás nélkül a méréskor a platinaszál még mindig csak

10.7. Gázkeverék hővezető-képességének mérése

tranziens állapotban lenne, ami a Logisztikus leképezés torzulását eredményezi. A méréseink igazolták e várakozás szükségességét.

10.7. Gázkeverék hővezető-képességének mérése

Ha a levegőtől eltérő hővezető-képességű gáz van jelen a platinaszál környezetében, akkor a platinaszál hőmérséklete, és ezáltal az ellenállása is megváltozik (δR -rel). Ha a gáz hővezető-képessége nagyobb mint a levegőé (pl. CH_3OH), akkor $\delta R < 0$ (ld. később a (10.14)-t), mivel jobban hűl a platinaszál, mint tiszta levegő esetén, viszont ha kisebb (pl. CHCl_3), akkor a platinaszálat melegebbnek tapasztaljuk ($\delta R > 0$). Itt δR -t az alábbi módon definiáljuk:

$$\delta R = R - R^{\text{terv}}, \quad (10.6)$$

ahol R a valódi ellenállást jelöli, R^{terv} pedig a tervezett ellenállást jelenti.

Ezen összefüggés levezetéséhez induljunk ki abból, hogy a platinaszálon létrejövő összteljesítmény megegyezik az elektromos teljesítménnyel:

$$P = P(\text{elektromos}) = I^2 R \quad (10.7)$$

Stacionárius állapotban az elektromos áram hőteljesítményét a szál a környezetnek adja át. Ha a hővezetés játsza ebben a fő szerepet (ha tehát a sugárzási hőátadás elhanyagolható), akkor a szál és környezete közötti hőfokkülönbség arányos lesz az összteljesítménnyel. A hőfokkülönbség pedig arányos a szál tényleges és teljesítmény nélkül mért ellenállásainak különbségével. Ha tiszta levegőben vagyunk, akkor az elektromos teljesítmény és a hővezetés által elvezetett teljesítmény kapcsolata:

$$P = I^2 R = \gamma (R - R_0) \quad (10.8)$$

ahol γ az arányossági tényező. Az összefüggést a C.1. függelékben ellenőriztük.¹ Azonban abban az esetben, ha a platinaszál környezetébe olyan gázt juttatunk, amely megváltoztatja a környezet hővezető-képességét a fenti egyenlet a következőképpen változik meg:

$$I^2 R = \gamma (1 + \varepsilon) (R - R_0), \quad (10.9)$$

ahol ε a gáz koncentrációjával arányos tényező. (10.9)-ből kivonva (10.8)-t, majd átrendezve és figyelembe véve (10.6)-t az alábbi képlethez jutunk:

$$(I^2 - \gamma) \delta R = \gamma \varepsilon (R - R_0), \quad (10.10)$$

¹ Erre az ellenőrzésre azért van szükség, mivel formuláink a sugárzásos hőátadás elhanyagolásán alapulnak, és ezért meg kellett vizsgálni, hogy ez a feltétel valóban teljesül-e.

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

amelybe, ha behelyettesítjük a (10.8)-ból kifejezett I^2 -t, majd átrendezzük a következőket kapjuk:

$$\frac{\delta R}{R} = -\frac{\varepsilon(R-R_0)}{R_0}. \quad (10.11)$$

Felhasználva a közelítést, hogy $R \approx R^{\text{terv}}$ (10.11)-ből felírhatjuk:

$$\delta R = -\frac{\varepsilon(R-R_0)}{R_0}R \approx -\frac{\varepsilon(R^{\text{terv}}-R_0)}{R_0}R^{\text{terv}}. \quad (10.12)$$

A (10.1)-t felhasználva írjuk fel x_{n+1} értékét

$$x_{n+1} = \frac{R_{n+1}-R_0}{R_{\text{max}}-R_0}. \quad (10.13)$$

Ismerve (10.6)-ból, hogy $R_{n+1} = \delta R + R_{n+1}^{\text{terv}}$,

$$x_{n+1} = \frac{R_{n+1}^{\text{terv}}-R_0}{R_{\text{max}}-R_0} + \frac{\delta R}{R_{\text{max}}-R_0}, \quad (10.14)$$

láthatjuk, hogy az első tag x_{n+1}^{terv} , valamint (10.12)-ből behelyettesítve δR -t

$$x_{n+1} = x_{n+1}^{\text{terv}} - \varepsilon \cdot \frac{R_{n+1}^{\text{terv}}-R_0}{R_{\text{max}}-R_0} \cdot \frac{R_{n+1}^{\text{terv}}}{R_0} = \left(1 - \varepsilon \frac{R_{n+1}^{\text{terv}}}{R_0}\right) x_{n+1}^{\text{terv}}. \quad (10.15)$$

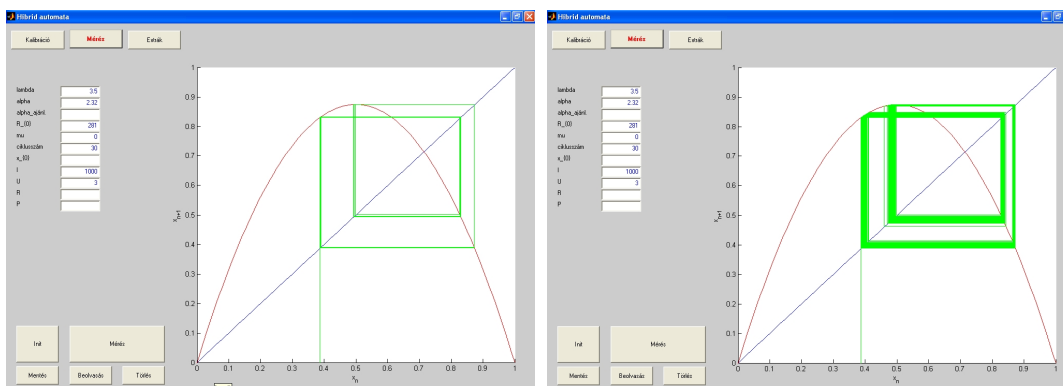
Beírva a fenti egyenletbe (10.3)-t látható, hogy a fenti levezetés segítségével a logisztikus leképezés λ állandója módosul λ' -re, amiben λ mellett megjelenik a gáz mennyiségével arányos ε is:

$$x_{n+1} = \lambda \cdot \left(1 - \varepsilon \frac{R_{n+1}^{\text{terv}}}{R_0}\right) \cdot x_n \cdot (1-x_n) \approx \lambda' \cdot x_n \cdot (1-x_n). \quad (10.16)$$

A λ' állandó bevezetésekor a $\frac{R_{n+1}^{\text{terv}}}{R_0}$ hányados értékében bekövetkező változást elhanyagoljuk, figyelembe véve, hogy a méréseink során periódus 2 állapotban tartjuk a rendszert, ahol az R_{n+1}^{terv} két értéke ~ 350 és $\sim 370 \Omega$. Ezt a változást hanyagoljuk el az $R_0 = 300 \Omega$ értékhez képest, így a hányados értékét az átlagos értékkel (1,2) vesszük figyelembe.

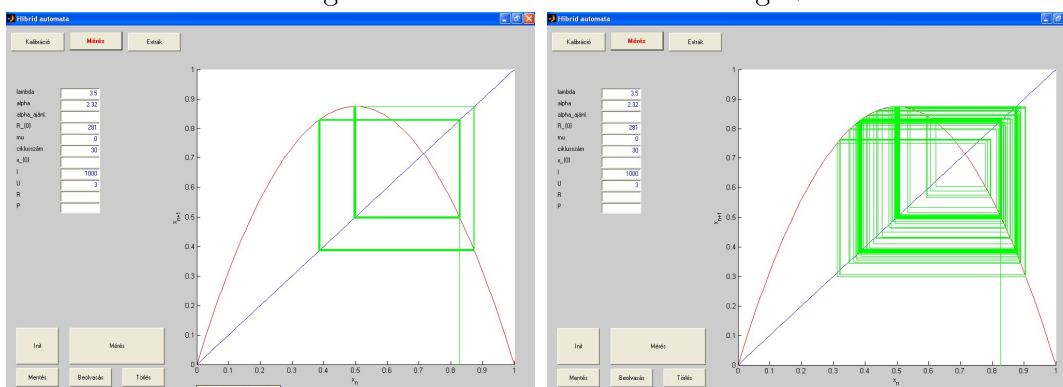
A dinamika mostmár ettől az új paramétertől is függeni fog, ami azt jelenti, hogy ha a hővezető-képesség változik (azaz ha a levegőbe ilyen gázt keverünk), akkor a dinamikában is változás fog bekövetkezni. Mivel a bevezető mérések idején még nem rendelkezünk katalizátoros platinaszállal, így a környező levegő

10.7. Gázkeverék hővezető-képességének mérése



a)
 $\lambda = 3.5$
 periódus 4
 tiszta levegő

b)
 $\lambda = 3.5$
 periódus 4
 levegő+metanol



c)
 $\lambda = 3.5$
 periódus 4
 tiszta levegő

d)
 $\lambda = 3.5$
 periódus 4
 levegő+kloroform

10.5. ábra. Kvalitatív mérések a platinaszálát körülvevő levegő hővezető-képességének változtatásával. A függőleges tengelyeken x $n+1$ -dik értékét, a vízszinteseken pedig az n -dik értékét ábrázoltuk.

hővezető-képességének változásának hatását vizsgáltuk csak meg. Ismeretes például, hogy a levegőhöz képest a gáz állapotú metanolnak (CH_3OH) nagyobb, míg a kloroformnak (CHCl_3) kisebb a hővezető-képessége. Ebből következően metanol jelenlétében a mérőszálnak alacsonyabb lesz a hőmérséklete, míg kloroform esetén

magasabb. Tehát különböző változást várunk a dinamikában, ha a metanolt vagy ha a kloroformot juttatjuk a platinaszál környezetébe. Ilyen kísérletet mutat be a 10.5. ábra. A 10.5. ábra a) és c) részén látható a kiindulási állapot, ami egy periódus 4 állapot. Metanol adagolása esetén a két „határciklus” távolsága lecsökken, mivel a platinaszálat jobban hűti a metanolos levegő, mint csupán a levegő maga. Az ábrán a tranziens is látható (10.5. ábra b)). Kloroform esetén viszont ugyanaz a periódus 4 állapot kaotikussá válik (10.5. ábra d)).

Természetesen a fenti mérések csak kvalitatív mérések, mivel ekkor még nem tudtunk pontos gázkoncentrációjú levegő és metanol vagy kloroform elegyet létrehozni. Mindazonáltal a fenti mérések jól mutatták az elv használhatóságát.

10.8. Éghető gáz koncentrációjának meghatározása

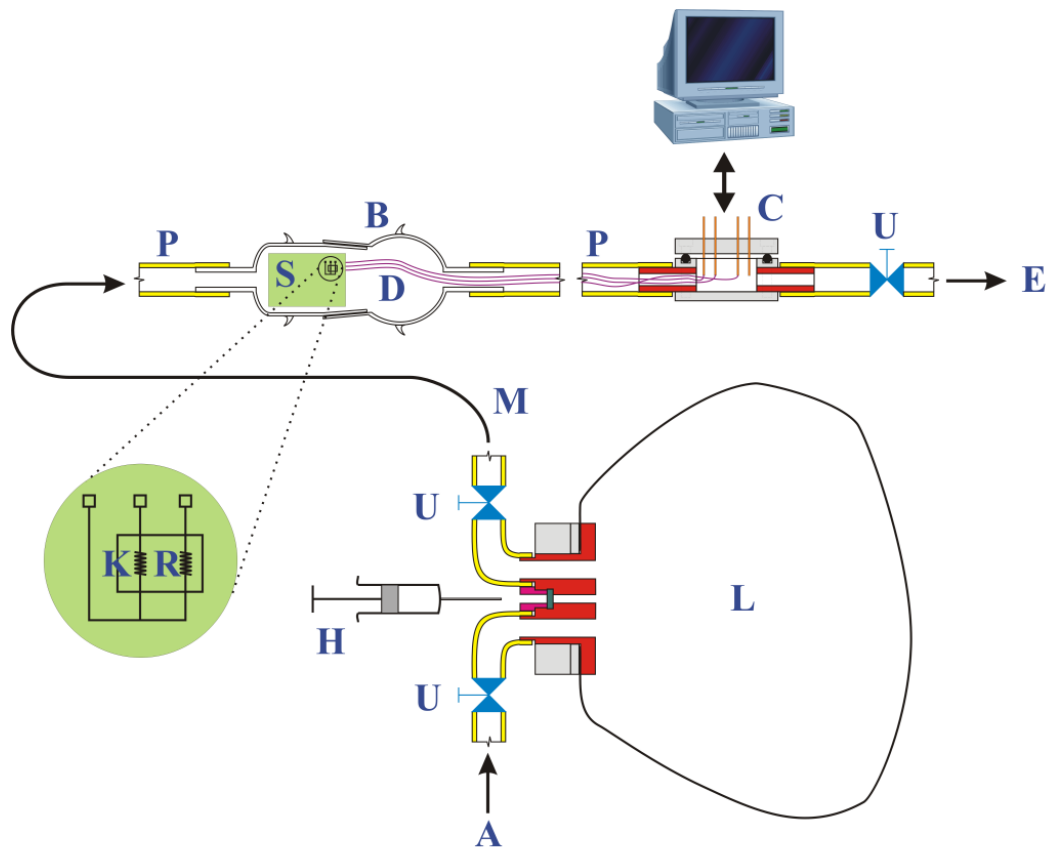
A bevezető mérések után összeállítottunk egy egyszerű készüléket (ld. a 10.6. ábrát), amelynek segítségével megfelelő koncentrációjú gázelegyeket tudunk előállítani. Legelőször a készüléket átmostuk tiszta levegővel, majd a gázelegyet állítottuk benne elő. A kísérleteinkhez hexánt használtunk, amelyből folyékony állapotban a megfelelő mennyiséget befecskendeztük (10.6-os ábrán a **H**-val jelölt rész) a készülék - előzőleg levegővel feltöltött - ismert térfogatú gázterébe (**L**, 10 liter), majd miután ott a hexán elpárolgott az így képződő gázelegy koncentrációja könnyen kiszámítható. Ezzel az eleggyel átmostuk a Pt ellenállás légterét (**L**-ből **M**-n át **B**-t), többszörös térfogatcserével, így **B**-t az adott összetételű gázelegy töltötte ki. A méréseket ilyen, a laborlevegőtől (az **U** csapok segítségével) hermetikusan lezárt gázban vagy levegőben végeztük. Az **L** tároló változtatható mérete azért volt szükséges, mivel így a készülék atmoszája nagyon egyszerűen véghezvihető, valamint a gáz összetételének cseréje is könnyen, a mérés megzavarása nélkül elvégezhető.

A mérések során használt összefüggések levezetéséhez induljunk ki tehát abból, hogy az éghető gázos mérések esetén a platinaszálon létrejövő osszteljesítmény az elektromos és a kémiai reakció teljesítményének összegeként írható fel:

$$P = P(\text{elektromos}) + P(\text{kémiai}) \quad (10.17)$$

$P(\text{elektromos})$ felírható I^2R -ként, $P(\text{kémiai})$ -t pedig jelöljük σ -val, amit arányosnak vehetünk a gáz c koncentrációjával, ($\sigma = k \cdot c$), egy adott áram környezetében. Stacionárius esetben ugyanis a kémiai teljesítmény a szála időegység alatt érkező kémiai komponens mennyiségével lesz arányos. A szál felületére érkező anyagáram a koncentrációgradienssel arányos, ez pedig a gáz belsejében és a szál felülete között mérhető koncentrációkülönbséggel. Ha a szál felületén a gáz elég, akkor ott a

10.8. Éghető gáz koncentrációjának meghatározása



10.6. ábra. Az éghető gáz koncentrációjának meghatározásánál alkalmazott készülék. Az ábrán jelölt részek: **A**: levegő bemenete, **U**: gázcsapok, a hexán-levegő keverék hermetikus lezárásához, **L**: a hexán-levegő elegyet tároló vastag műanyagfóliából hegesztett ballon, **H**: hexán befecskendezése egy szeptumon át, **M**: a hexán-levegő keverék tárolóját és a Pt ellenállás légterét összekötő csőszakasz, **S**: a Pt ellenállást hordozó MEMS chip, **K**: a katalizátoros Pt ellenállás, **R**: a katalizátor nélküli Pt ellenállás, **D**: a MEMS chip lábait a számítógéppel összekötő elektromos vezetékek, **B**: csiszolatos üvegtartály a MEMS chip hermetikus beillesztéséhez, **P**: kis gázáteresztőképességű PVC csövek, **C**: hermetikus elektromos csatlakozás a számítógép és az adott összetételű gázelegyen lévő vezetékek között, **E**: a gázelegy kimeneti pontja.

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

koncentráció elhanyagolható a gáz belsejéhez képest, és így végülis az anyagáram, tehát a jel, a gázban mérhető koncentrációval lesz arányos. Az előző fejezethez hasonlóan, stacionárius állapotban a szál az elektromos áram és a kémiai reakció összes hőteljesítményét a környezetnek adja át. Ekkor az összteljesítmény az alábbi alakban írható:

$$P = I^2 R + \sigma = \gamma (R - R_0) \quad (10.18)$$

ahol γ az arányossági tényező. Ha nincsen kémiai reakció a rendszerben, akkor $R = R^{\text{terv}}$ és (10.18) alapján felírható

$$I^2 R^{\text{terv}} = \gamma (R^{\text{terv}} - R_0), \quad (10.19)$$

amely összefüggést, a (10.8)-hoz hasonlóan a C.1. függelékben ellenőrizzük. Kémiai reakció esetén a (10.18) és (10.19) egyenletek különbségét képezve:

$$I^2 (R - R^{\text{terv}}) + \sigma = \gamma (R - R^{\text{terv}}) \quad (10.20)$$

Beírva (10.6)-t

$$I^2 \cdot \delta R + \sigma = \gamma \cdot \delta R, \quad (10.21)$$

amiből

$$(\gamma - I^2) \cdot \delta R = \sigma \quad (10.22)$$

ebbe behelyettesítve a (10.19)-ből kifejezett I^2 -t:

$$\left(\gamma - \gamma \left(1 - \frac{R_0}{R^{\text{terv}}} \right) \right) \delta R = \sigma, \quad (10.23)$$

amiből egyszerűsítés után kifejezzük δR -t:

$$\delta R = \frac{R^{\text{terv}} \sigma}{\gamma R_0}. \quad (10.24)$$

(Itt egy pillanatra érdemes megállni, és rámutatni arra, hogy az ellenállás-változás - (10.24) szerint - nemcsak a σ kémiai teljesítménnyel, de az R^{terv}/R_0 hányadossal is arányos. Ezt az első ránézésre talán meglepő hatást az okozza, hogy amikor a kémiai teljesítmény nő és növeli az ellenállást, ezáltal az elektromos teljesítmény is nő.)

Felírva $x_{n+1}^{\text{égés}}$ értékét, felhasználva (10.1)-t

$$x_{n+1}^{\text{égés}} = \frac{R_{n+1}^{\text{égés}} - R_0}{R_{\text{max}} - R_0}. \quad (10.25)$$

10.8. Éghető gáz koncentrációjának meghatározása

Valamint, ha éghető gáz van jelen a katalizátoros platinaszál környezetében akkor felhasználva, hogy

$$R_{n+1}^{\text{égés}} = R_{n+1}^{\text{terv}} + \delta R^{\text{égés}}, \quad (10.26)$$

ahol $\delta R^{\text{égés}}$ a katalizált égés során felszabaduló hő hatására kialakuló ellenállás-növekedést jelenti. (Eddigi jelöléseinkkel, (10.6), $R_n = R_n^{\text{terv}} + \delta R$, azonban itt ki akartuk hangsúlyozni, hogy a tervezett az a tiszta levegőben valósul meg az ettől való eltérés pedig az égésnek tulajdonítható.) Ezek alapján

$$x_{n+1}^{\text{égés}} = \frac{R_{n+1}^{\text{terv}} - R_0}{R_{\text{max}} - R_0} + \frac{\delta R^{\text{égés}}}{R_{\text{max}} - R_0}, \quad (10.27)$$

láthatjuk, hogy az első tag x_{n+1}^{terv} , valamint (10.2)-t figyelembe véve,

$$x_{n+1}^{\text{égés}} = x_{n+1}^{\text{terv}} + \alpha \frac{\delta R^{\text{terv}}}{R_0}. \quad (10.28)$$

Ezáltal egy új paraméter, η , jelenik meg:

$$\eta = \alpha \frac{\delta R^{\text{égés}}}{R_0} = \frac{R^{\text{terv}} \sigma}{\gamma R_0 (R_{\text{max}} - R_0)} \propto c \quad (10.29)$$

amely arányos az ellenállás-változással, amelynek abszolútértéke pedig arányos a gáz koncentrációjával, c -vel, figyelembe véve $\sigma = k \cdot c$ -t. Ekkor - az égés miatt - a Logisztikus leképezés a következőképpen alakul:

$$x_{n+1}^{\text{égés}} = \lambda \cdot x_n^{\text{égés}} \cdot (1 - x_n^{\text{égés}}) + \eta \quad (10.30)$$

A mérések során egy olyan mérési eljárást dolgoztunk ki, amellyel ki tudjuk használni a komplex dinamika által nyújtott paraméterérzékenységet, de mégis könnyű implementálni. A mérést az első bifurkáció ($\lambda=3$) környezetében végeztük, ahol a stabil stacionárius állapot instabillá válik és megjelenik egy határciklusnak nevezhető periódus 2 állapot (a $\lambda=2.9 \dots 3.45$ tartomány; ld. 10.3. ábra b) és c) része). A periódus 2 tartományban a Logisztikus egyenlet gyökei (stacionárius pontok) kifejezhetők a λ paraméter függvényében, ezekből a stabil stacionárius pontok analitikusan kifejezett koordinátáinak felhasználásával meg lehet adni az adott határciklus amplitúdóját:

$$A^{\text{terv}} = \frac{\sqrt{\lambda^2 - 2\lambda - 3}}{\lambda} \quad (10.31)$$

(Az amplitúdó nem más, mint a két iteráció utáni Logisztikus leképezés két stabil gyökének a különbsége. A második iteráció utáni leképezés ugyan negyedfokú

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez

kifejezés, de két gyöke megegyezik az első iteráció utáni - a közönséges értelemben vett - Logisztikus leképezés gyökeivel, amelyeket könnyű megadni, $x_{s1} = 0$, $x_{s2} = 1 - \frac{1}{\lambda}$. Tehát a másik két gyököt kell kiszámolni, mivel ezeknek a különbsége az amplitúdó: $A = |x_{s3} - x_{s4}|$.)

(10.30)-ból levezethető, a fentiekhez hasonló gondolatmenetet követve, periódus 2 állapot esetén az új leképezés amplitúdója λ és η függvényében.

$$A_{\text{égés}} = \frac{\sqrt{\lambda^2 - 2\lambda - 3 + 8\lambda\eta}}{\lambda}. \quad (10.32)$$

Ha pontosan a $\lambda = 3$ pontban végeznénk a méréseket, akkor $A^{\text{terv}} = 0$ lenne, (10.31) alapján, viszont

$$A = \sqrt{\frac{8}{3}\eta} \quad (10.33)$$

adódna az éghető gáz esetén ((10.32)-ből). A formula szerint tehát az A amplitúdó a kémiai koncentráció négyzetgyökével nő. Ez kis koncentrációk esetén igen nagy érzékenységet jelentene, ha η megfelelően nagy. A (10.29) szerint

$$\eta = \frac{R^{\text{terv}}}{\gamma R_0 (R_{\text{max}} - R_0)} \cdot \sigma.$$

Jelenleg azonban $R_{\text{max}} - R_0$ a teljes ellenállás-intervallum (mivel így volt egyszerű a rendszer beüzemelése) és ezért η viszonylag kicsi. (A későbbiekben ezt az intervallumot jóval kisebbre lehet majd választani, azonban ez más problémákat vet fel - pl. az algoritmus tekintetében - ezért evvel itt nem kívántunk foglalkozni.)

Mindazonáltal, a mérést ezen a λ értéken nem érdemes elvégezni, mivel a bifurkációs pont közvetlen környezetében a rendszer sokkal lassabban közelíti meg az aszimptotikus állapotot¹, ez pedig a mérés sebességét nagyban lelassítaná.

Ezért a $\lambda=3$ pontbeli mérés helyett egy olyan módszert használtunk a mérések során, amelyben felvettük a különböző hexánkoncentrációk esetén a λ függvényében az aszimptotikus amplitúdó értékeket, majd ezeket a görbéket felhasználva a levegőre vonatkoztatva $\Delta\lambda$ értékeket számítottunk és ennek segítségével hoztuk létre a kalibrációs függvényt, az alábbiak alapján.

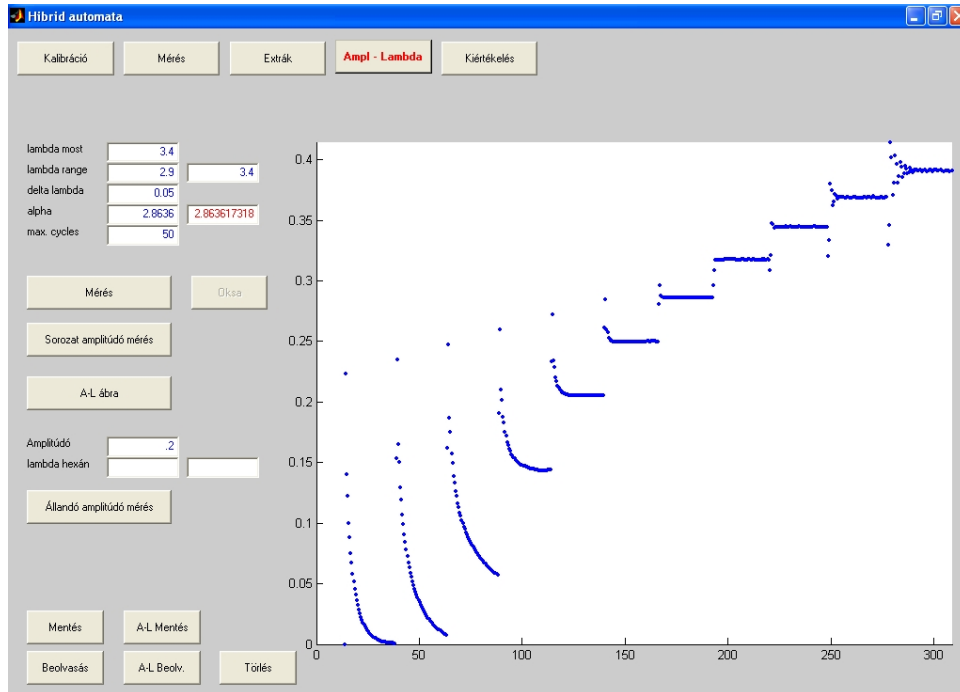
A két amplitúdófüggvényt ((10.31) és (10.32)) kifejezve λ -ra, majd kivonva a λ -ra kifejezett egyenleteket egymásból, az egy adott amplitúdón (A -n) mért λ -k különbsége közel lineáris függvénykapcsolatban lesz a keresett gázkoncentrációval arányos η -val:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{1 - A^2} \left(-4\eta + \sqrt{16\eta^2 - 8\eta + 4 - 3A^2} - \sqrt{4 - 3A^2} \right) \approx \frac{4}{A^2 - 1} \cdot \eta. \quad (10.34)$$

Ami azt jelenti, hogy, ha felvesszük ismert éghető gáz koncentrációk esetén az

¹ ún. critical slowing down

10.8. Éghető gáz koncentrációjának meghatározása



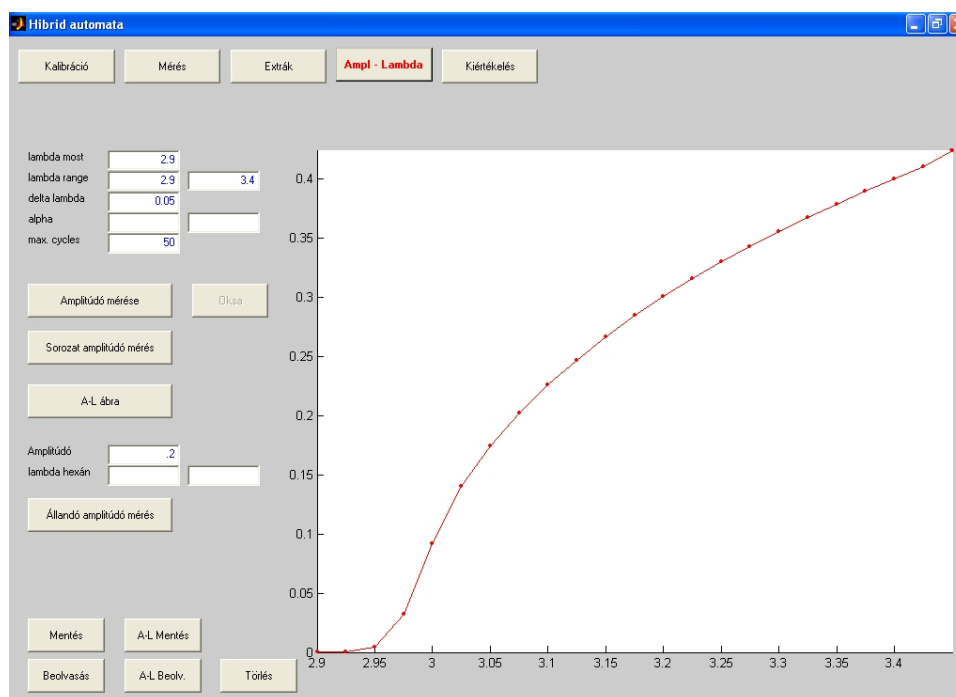
10.7. ábra. Az $A = A(\lambda)$ függvény kimérése, az egyes λ érték esetén felvéve a tranziens függvényt, amiből kiszámítjuk az aszimptotikus értéket, amely a 10.8. ábrához hasonló eredményt ad. A mérés során a hexánkoncentráció 1400 ppm volt. A függőleges tengelyen a dimenziómentes amplitúdót, a vízszintesen pedig az időt (s) ábrázoltuk.

$A=A(\lambda)$ függvényt (egy ilyen mérést mutat a 10.7. ábra) - azaz a $\lambda=2.9 \dots 3.45$ közötti értékekhez tartozó aszimptotikus amplitúdóértékeket (egy ilyen $A(\lambda)$ függvényt mutat a 10.8. ábra, amit a 10.7. ábra alapján számítottunk) -, akkor ezek alapján felrajzolható egy adott amplitúdóhoz tartozó $\Delta\lambda = \Delta\lambda(A)$ függvény (ld. 10.9. ábra, ahol az egyes görbék paraméterei a hexánkoncentrációk), amelyet a levegőben és az adott hexánkoncentrációban mért $A(\lambda)$ függvények inverzének felhasználásával kapunk.

A számítás lényege tehát az, hogy meghatározzuk az összes amplitúdóérték esetén azt, hogy mekkora eltérést okoz a λ értékében az adott mennyiségű hexán égése. Ezen $\Delta\lambda(A)$ függvényekből egy amplitúdóértéket kiszemelve felrajzolható egy kalibrációs görbe, amely a $\Delta\lambda$ és a hexánkoncentráció között teremt kapcsolatot ($\Delta\lambda(c)$).

Ez a függvény (ld. 10.10. ábra) kalibrációként szolgálhat egy ismeretlen mennyi-

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez



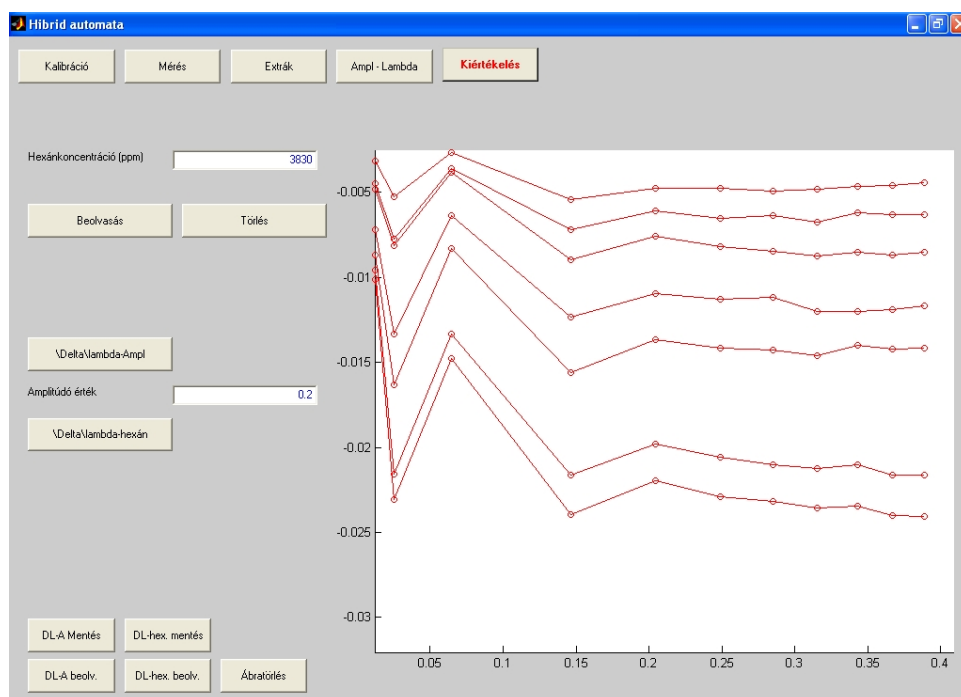
10.8. ábra. Az $A = A(\lambda)$ függvény, a 10.7. ábrához hasonló mérési eredmény alapján számítva. A mérés során a hexánkoncentráció 3800 ppm volt. A függőleges tengelyen a dimenziómentes amplitúdót, a vízszintes pedig λ értékeit ábrázoltuk. Eltérő hexánkoncentrációk esetén az $A(\lambda)$ függvény nagyon hasonló volt, azzal a különbséggel, hogy a hexán mennyiségével arányosan el volt tolódva a kisebb λ értékek irányába.

ségű éghető gázt tartalmazó elegyhez. A kalibrációs görbéhez ($\Delta\lambda(c)$) az amplitúdóérték kiválasztásakor azt kell figyelembe venni, hogy kisebb amplitúdók esetén (azaz amikor közelebb vagyunk a $\lambda=3$ bifurkációs ponthoz) a rendszer érzékenyebb, viszont a mérés pontatlanabb, nagyobb amplitúdók esetén viszont a rendszer nem olyan érzékeny kis hexánkoncentrációbeli különbségre, azonban pontosabb, reprodukálhatóbb mérési eredményt szolgáltat.

10.9. Értékelés

A mérés pontosságát és reprodukálhatóságát 10 párhuzamos méréssel vizsgáltuk. A kalibrációs görbe esetén azt tapasztaltuk, hogy a mért ellenállások szórása

10.9. Értékelés

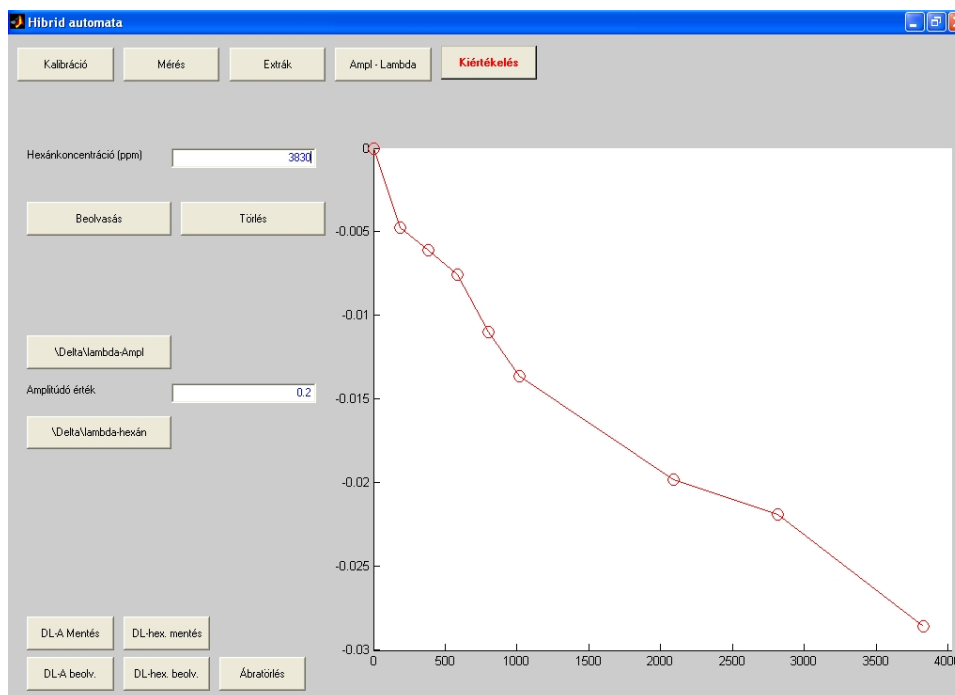


10.9. ábra. A különböző hexánkoncentrációk esetén mért $A(\lambda)$ függvényekből (pl. 10.8. ábra) ábrázolt $\Delta\lambda(A)$ függvények. Az egyes függvények paraméterei az adott mérésnél alkalmazott hexán koncentrációja. A függőleges tengelyen a $\Delta\lambda$ értékeit, a vízszintes pedig a dimenziómentes amplitúdó értékeit ábrázoltuk.

csak 3 és 6 mA között csökken le $0,1 \Omega$ környékére, ami azt jelenti, hogy a 320-400 Ω -os ellenállás-tartományban pontosabb a mérés. Szerencsére, a dinamikus $A(\lambda)$ mérések ebbe a „pontosabb” ellenállás-tartományba esnek. A dinamikus $A(\lambda)$ mérések során az amplitúdók aszimptotikus értékeinek szórása csak a $\lambda=3,2 \dots 3,4$ tartományban maradt a $0,001 \dots 0,0015$ tartományban. A 10.1. táblázat alapján látható, hogy a hexánkoncentráció, valamint a λ növelésével is csökken a mérés érzékenysége. Megfigyelhető ezenfelül még az is, hogy az érzékenység csupán 2–3-szorosa a szórásnak. Mindezek alapján arra a következtetésre lehet jutni, hogy a dinamikus mérés elve használható, hiszen megmutattuk, hogy lehetséges a hexánkoncentráció mérése. Jelen mérés érzékenysége csupán ~ 500 ppm a $0 \dots 7000$ ppm-es koncentrációtartományban.

A kalibrációs görbe (10.10. ábra) felvétele után, egy ismeretlen hexánkoncentrációval leellenőrizve a mérés reprodukálhatóságát azt találtuk, hogy csak ~ 200 ppm pontossággal tudjuk meghatározni a koncentrációt. Ez is alátámasztja azt, hogy a mérés érzékenységét a továbbiakban növelni kell.

10. fejezet. Hibrid automata - Hibrid automata felhasználása mérésekhez



10.10. ábra. A $\Delta\lambda(c)$ függvény, amit a 10.9. ábra alapján ábrázoltunk egy adott amplitúdóértékre ($A = 0,2$). A függőleges tengelyen a $\Delta\lambda$ értékeit, a vízszintesen pedig a hexán koncentrációját [ppm] ábrázoltuk.

hexánkoncentráció ppm	Amplitúdó ($\lambda = 3,2$ -nél)	Amplitúdó ($\lambda = 3,4$ -nél)
0	0,28230	0,3881
940	0,29037	0,3936
1880	0,29490	0,3967
3800	0,29800	0,3986

10.1. táblázat. A dinamikus $A(\lambda)$ függvény 10 párhuzamos mérésének átlagértékei a különböző hexánkoncentrációkra. Az amplitúdómérések szórása 0,001...0,0015 között volt.

10.9.1. Távlatok

Mivel dinamikus mérésről van szó, a mérés érzékenységét növelni lehet a mérés szám növelésével, hiszen egy mérési ciklus gyorsan lefut és az aszimptotikus

10.9. Értékelés

állapotban viszonylag rövid idő alatt sok adathoz juthatunk.

Mivel λ változtatásával is változik az érzékenység, egy optimálisan megválasztott λ értéken mérve a mérés pontosságát lehet fokozni.

Érzékenységnövelő hatása lehet még az α érték, (10.2), helyes megválasztásának. A (10.15) és (10.16) alapján látszik, hogy α növelésével ugyanannyi éghető gáz nagyobb eltérést okoz $x_{n+1}^{\text{éggés}}$ -ben. α megnövelésében egyidejűleg R_0 értékét növelni, valamint R_{max} értékét csökkenteni érdemes. Mivel a jelenlegi mérések $R_0 \approx 293 \Omega$ és $R_{max} \approx 400 \Omega$ értékeket használtak pl. az $R'_0 \approx 350 \Omega$ és $R'_{max} \approx 370 \Omega$ már 5–6-szoros érzékenységnövekedést jelentene.

A PhD értekezés tézises összefoglalása

I. Bevezetés

Kutatásom motivációjaként a BME Kémiai Fizika Tanszékén folyó nemlineáris dinamikai kutatásokat kell megemlíteni, amelyek során sav-bázis diódák és tranzisztorok vizsgálata játszotta a fő szerepet. Az ilyen rendszerekben a kémiai komponensek reakciója, diffúziója és ionos migrációja zajlik. Ilyesfajta kísérletek során olyan érdekes dinamikai viselkedést találtak, amelyre a matematikai modell nem tudott magyarázatot adni.

Kutatásom célja tehát a sav-bázis dióda vizsgálata volt, olyan szempontból, hogy kiderítsem mi okozza az U-I karakterisztikájának eltérését az analitikus modellétől. Ehhez, a meglévő készüléket át kellett alakítanom, bizonyos mérésekhez pedig új készülékeket kellett terveznem, valamint a mérések automatizálását is célozva tűztem ki. Az elektrolit dióda mérések vizsgálatával kapcsolatban a matematikai modell felülvizsgálata és ellenőrzése céljából numerikus számítási modellekkel is dolgoztam, azokat a sav-bázis dióda problémához adaptáltam. Az elektrolit dióda mérési elrendezésével kapcsolatosan az már egy régóta kiszemelt cél volt, hogy az időállandók csökkentése érdekében a készülék aktív részének méretét arányosan le kellene csökkenteni. Ehhez a méretcsökkentési célhoz doktoranduszi éveim során adódott az a lehetőség, hogy Ronald Siegel professzor úr jóvoltából, egy MEMS szerkezet segítségével vizsgáljam meg a rendszer felgyorsíthatóságát. Ezt időközben az a változtatás is lehetővé tette, amelyben a „durvább” erős sav - erős lúg környezetet felváltottam az enyhébb gyenge sav - gyenge lúgra.

A másik kutatási céloim akkor fogalmazódott meg, amikor annak a lehetőségét kezdtük el megvizsgálni, hogy a sokat vizsgált oszcilláló kémiai rendszerekben olyan könnyen létrejövő komplex dinamika [Noszticzius et al. (2005)] hogyan lehetne megvalósítható általánosabban egy egyszerű fizikai rendszeren. Ezt azzal a céllal tettem, hogy az oszcilláló és más komplex dinamikai rendszerek közismerten nagy paraméterérzékenységét ezen paraméterek méréséhez tudjuk felhasználni.

Egy egyszerű fizikai rendszert számítógéppel szabályozva olyan hibrid automatát konstruáltam, ahol a komplex dinamikát az instabil szabályozás hozza létre. A választott algoritmus a logisztikus leképezés volt, a fizikai rendszer pedig egy katalitikus szál, amely a levegőben levő éghető gázokat ellenállás-változással érzékeli. A hibrid automata az éghető gáz koncentrációjára a dinamikájának megváltozásával reagált.

II. Az értekezés új tudományos eredményei

1. tézispont

Kísérletekkel bizonyítottam, hogy az elektrolit diódákban alkalmazott PVA (glutáraldehiddel térhálósított poli(vinil-alkohol)) hidrogélekben negatív fixált ionos csoportok vannak [Iván et al. (2002)].

a) Kísérleti berendezés

E célból egy olyan kísérleti berendezést építettem (2.1. ábra), amelyben egy vizes elektrolitba helyezett géllapocskán elektromos áram volt átvezethető. A géllapocskában és környezetében elhelyezett áramkulcsok és elektródok segítségével lehetőség nyílt az áram által generált koncentrációs polarizációt zónákra bontva tanulmányozni mind a gélben, mind annak az anód illetve a katód felé tekintő határrétegében.

b) Mérések

E berendezést, PVA hidrogél lapocskát, valamint híg, vizes KCl elektrolitoldatokat alkalmazva az elektromos potenciál eloszlását mértem, amelyek eredményéből az egyes zónákban a zóna relatív ellenállásának megváltozását számítani lehetett. Méréseim és számításaim kimutatták, hogy míg a gélen átfolyó áram hatására a katódos határrétegben és magában a gélben is nő a KCl koncentráció, addig az anódos határrétegben ez csökken. Ilyenfajta koncentrációs polarizációt pedig csak a PVA gélben lévő fixált negatív töltések okozhatnak.

2. tézispont

PVA hidrogél hengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáit mértem, és e karakterisztikákat értelmeztem modellszámítások segítségével [Iván et al. (2002)].

a) Mérések

A méréseket egy általam tervezett készülékben végeztem, aholis egy vékony (0,8 mm átmérőjű és 3,2 mm hosszú) furatba helyezett gélhenger két azonos koncentrációjú KCl oldatot kötött össze. Az oldatok frissen tartásáról perisztaltikus pumpákkal gondoskodtam. A mért karakterisztikák nem egyenesek, hanem felfelé hajló görbék. Továbbá azt találtam, hogy a gél vezetőképessége 0,01 M-os KCl oldatba helyezve kisebb, 0,001 M-os oldat esetén nagyjából azonos, míg 0,0001 M-os oldat esetén jelentősen nagyobb, mint a pusztán csak az elektrolittal töltött furat vezetőképessége.

b) Modellszámítások

A fenti eredményeket a fixált töltésre és a Nernst-Planck egyenletekre épülő modellszámításokkal szimulálni tudtam. A felfelé görbülő U-I karakterisztikákat a nem kevert katódos határrétegben fellépő koncentrációs polarizációval lehet modellezni, ugyanis a katódos határrétegben - és ennek következtében magában a gélben is - a növekvő árammal nő a vezető só koncentrációja. Fel kell azonban tételezni, hogy az anódos határrétegben - az ioncserélő membránoknál már ismert - elektrokonvekció keveri. E feltételezésre azért volt szükség, mivel az anódos határrétegben elektrokonvekció okozta keveredés híján a koncentrációs polarizáció olyan nagy impedancianövekedést okoz, ami végülis lefelé görbülő U-I karakterisztikákat eredményezne, ami ellentmondana a kísérleti tapasztalatnak.

3. tézispont

Készüléket konstruáltam, és módszert dolgoztam ki, amellyel gyengén töltött hidrogélek fixált ionos csoportjait kvantitatívan meg lehet határozni [Iván et al. (2004)], mivel az első két tézispontban leírt kísérletekben a nem kevert határrétegek okozta bizonytalanságok miatt kvantitatív mérésekre nem voltak alkalmasak.

a) Készülék

A módszer alkalmazásához egy olyan készüléket építettem (4.1. ábra), ahol erős keveréssel a katódos és anódos gél-folyadék határréteg vastagságát, és az ehhez kapcsolódó polarizációs jelenségeket minimálisra lehetett csökkenteni, továbbá írtam a készülékhez egy mérésadatgyűjtő programot is, amellyel megkönnyítettem a mérések kiértékelését.

b) Mérések

Az új berendezéssel vékony furatban elhelyezett PVA hidrogél hengerek feszültség-áramerősség karakterisztikáját mértem 0,001 M-os és 0,01 M-os KCl oldatokban, valamint ugyanezen oldatokkal mértem a vékony furat U-I karakterisztikáit is.

c) Korrekció

Korrekciós eljárást dolgoztam ki, amellyel az elektrolitoldaton létrejövő parazita-feszültségesések a fenti mérésekből számítógépes numerikus eljárások segítségével meghatározhatóak, és ezután a mért feszültségből levonhatóak. Így olyan U-I karakterisztikák nyerhetők, ahol tisztán csak a gélhengeren eső feszültség az U változó.

d) Összefüggés

A gélben lévő fixált anionok koncentrációját a_F -fel jelölve annak meghatározására - a Donnan egyensúlyt is figyelembe véve - az alábbi összefüggést vezettem le:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{02}}{a_F}\right)^2} + R}{\sqrt{1 + \left(\frac{2c_{01}}{a_F}\right)^2} + R}, \quad (1)$$

ahol α a gélhenger két különböző koncentrációjú (c_{02} és c_{01}) KCl oldattal mért U-I karakterisztikája kezdeti meredekségének az aránya, R pedig a K^+ és Cl^- ion diffúziós állandóiból számítható érték:

$$R = \frac{D_{K^+} - D_{Cl^-}}{D_{K^+} + D_{Cl^-}} = -0,02. \quad (2)$$

4. tézispont

Mérési és számítási eljárást dolgoztam ki, amellyel gyengén töltött hidrogének fixált csoportjainak a koncentrációján túl ezen savas csoportok pK értékét is meg tudtam határozni [Iván et al. (2004)]. Továbbá, számítógépes modellezéssel igazoltam, hogy a számítási eljárásban felhasznált, a sav-bázis diódára javasolt közelítő analitikus formula hibája elhanyagolható.

a) Formula

A 3 a) tézispontban szereplő készülékkel és géllal sav-bázis dióda méréseket végeztem, ahol a gélhenger 0,1 M-os HCl és 0,1 M-os KOH oldatokat kötött össze. A záróirányú karakterisztika s_R -rel jelölt ún. relatív meredekségéből a zárórétegben lévő fixált anionok a_F koncentrációja az alábbi formulával számítható:

$$a_F = 2 \cdot \left(1 + \frac{D_{OH}}{D_H} \right) \cdot c_0 \cdot s_R \quad (3)$$

b) Közelítések

A (3)-as analitikus formula 3 fontos közelítést tartalmaz:

- elektroneutralitás,
- végtelenül gyors H^+ ion - OH^- ion reakció, valamint azt, hogy
- a gél 3 diszkrét tartományra osztható.

Ezen közelítéseket nem tartalmazó numerikus szimulációkkal igazoltam, hogy a közelítések az általam alkalmazott kísérleti körülmények között nem okoznak a kísérleti hibát meghaladó eltérést.

c) pK kiszámítása

A két különböző körülmény között mért fixált anion koncentrációkból ahol a_{F1} a KCl oldatokkal mért érték (1), a_{F2} pedig a sav-bázis diódával mért érték (3) a fixált gyenge sav pK értékét az alábbi képlettel számítottam:

$$pK = \log(a_{F1} - a_{F2}) - 2 \log(a_{F2}) \quad (4)$$

5. tézispont

Aszimmetrikus keverést alkalmazó diódát hoztam létre [Iván et al. (2004)], amelyben a gél két oldalán különböző mértékű keverést alkalmaztam. Megmutattam, hogy a nem kevert oldalon a sófelszaporodás vagy a sóelszegényedés a gélben olyan vezetőképesség-változást okoz, ami az aszimmetrikus karakterisztikát eredményezi.

6. tézispont

Kidolgoztam az elektrolit diódák gyenge savra és gyenge lúgra is érvényes elméletét [Iván et al. (2005a)], amelyben a közelítő analitikus megoldásom, a matematikai modellhez képest, az alábbi 3 egyszerűsítést tartalmazza:

- kvázi-elektroneutralitás,
- a kémiai reakciók kvázi-egyensúlyi helyzetben vannak, valamint
- a dióda gélje, záróirányban, három különböző zónára osztható.

7. tézispont

Pontos numerikus modellszámításokat végeztem a gyenge sav - gyenge lúg dióda, egyszerűsítések nélküli, teljes matematikai modelljének felhasználásával. Az analitikus és numerikus eredmények ellenőrzéséhez gyenge sav - gyenge lúg dióda méréseket is végeztem. A három eredmény alapján megmutattam, hogy az analitikus modell jó közelítéssel le tudja írni a mérési eredményeket [Iván et al. (2005b)].

a) Optimális analitikus megoldás

A számolási eredményeket összehasonlítva az analitikus eredményekkel bevezettem az optimális analitikus megoldás, amelyben a fixált töltések koncentrációprofilja nincs egyszerűsítve. Numerikus eredményeken megmutattam, hogy az analitikus modellben a két „kvázi” közelítés elhanyagolható hibát okoz.

b) Az eredmények összehasonlítása

Megvizsgálva az analitikus és numerikus eredményeket elmondható, hogy az analitikus U-I karakterisztika záróirányú meredeksége nagyon jól közelíti a numerikus megoldás meredekségét, viszont a tengelymetszet 5–10%-ot eltérhet, ami az analitikus levezetés egyszerűsítő feltételezéséből fakad. A mérési eredményekkel összehasonlítva jó egyezés tapasztalható a numerikus és analitikus megoldásokkal.

8. tézispont

Az elektrolit dióda elrendezés mérési sebességének javítása céljából egy új, kis átmérőjű lyukakkal rendelkező MEMS chipet próbáltam ki a 3 a)-ban leírt készülékkel.

a) MEMS chip

A 7. tézispontban leírt gyenge sav - gyenge lúg mérőrendszerbe egy irányított gyógyszeradagolóhoz (drug delivery) tervezett MEMS chipet illesztettem bele, amelyhez Ronald Siegel professzor úr (Dept. of Biomed. Eng., University of Minnesota, Minneapolis) jóvoltából jutottam.

b) Eredmények

Az a törekvésem, hogy egy gyorsabb mérési elrendezést állítsak össze sikerrel járt, hiszen a méréseim alapján elmondható, hogy a MEMS chippel nagyságrendekkel gyorsabban beáll a stacionárius koncentrációprofil. Mindazonáltal, a chip anyagából adódóan feszültséginstabilitást és az áramerősség értékének mászását tapasztaltam, amely hatásokat a későbbiekben a MEMS chip szigetelésével ki lehet küszöbölni.

9. tézispont

Megmutattam egy valós fizikai modellrendszeren, hogy egy újfajta dinamikai mérési módszer elve, amelyet - specifikussága miatt - eddig csak a kémiai reakciókinetikában alkalmaztak, általánosan is használható lehet a gyakorlatban.

a) Mérési elv

Egy egyszerű analóg fizikai rendszer (fűthető ellenállás) és egy digitális rendszer (számítógép) összekapcsolásával egy olyan szabályozási algoritmust hoztam létre, amely - a folyamatirányításban megszokott egyetlen stabil stacionárius állapot fenntartása helyett - oszcillációs vagy kaotikus aszimptotikus állapotot tart fenn. Ezek az állapotok a paraméter változására igen érzékenyen reagálnak, és így a paraméter változását követni lehet.

b) Gázelegy hővezető-képességének mérése

Az elv használhatóságát az ellenállást körülvevő légkör hővezető-képességének változásán alapuló mérésekkel demonstráltam.

c) Mérőrendszer

Összeállítottam egy készüléket (10.6. ábra), amellyel létre lehet hozni kívánt koncentrációjú levegő-hexán gázelegyet és ezt egy hermetikusan zárható térrészbe lehet juttatni, ahol egy fűthető platinaszál helyezkedik el. A mérések kivitelezéséhez készítettem egy számítógépes programot is, amely a mérőműszer vezérléséért valamint a komplex dinamika létrehozásáért felelős.

d) Éghető gáz koncentrációjának meghatározása

Éghető gáz (hexán) felhasználásával megmutattam, hogy a mérési elv alapján kialakítható egy olyan dinamika, amelynek segítségével az éghető gáz koncentrációját egy kalibrációs görbe segítségével meg lehet határozni.

III. Távlatok és gyakorlati alkalmazási lehetőségek

A két fő témakör mind az elektrolit dióda mind a hibrid automata rendszer is egy nemlineáris viselkedéssel rendelkező kémiai szenzor. Ezen tulajdonságukat felhasználva a lehetséges alkalmazási lehetőségek az alábbiak:

Elektrolit dióda

- a. mivel a dióda záróirányú kapcsolása esetén alkalmas a szennyező ion koncentrációjának érzékeny detektálására, ezért egy ionkromatográf detektora-

A PhD értekezés tézises összefoglalása

ként alkalmazható lehet, ez irányban egyébként már elkezdtünk kísérleteket folytatni,

- b. a gyenge sav - gyenge lúg rendszer felhasználásával a legkülönbözőbb gélek, polimerdiszperziók, membránok és pórusos anyagok vizsgálhatóak, annak köszönhetően, hogy ez a „barátságosabb” kémiai közeg nem roncsolja az anyagokat,
- c. a MEMS chip vizsgálata kapcsán további vizsgálatokat lehet végezni teljesen szigetelt chip felhasználásával, amely segítségével a dióda megfelelően gyors lehet akár a detektornak való alkalmazáshoz is;

Hibrid automata

- a. a kifejlesztett mérési módszer érzékenysége a továbbiakban jelentősen növelhető,
- b. az alkalmazott modellrendszerből ki lehet alakítani egy olyan készüléket, amely a levegőben megjelenő éghető gáz mennyiségét mérné,
- c. mivel céloom csupán a mérési elv demonstrálása volt egy fizikai modellrendszeren, a mérés elvét fel lehet használni olyan esetekben, ahol a mérési módszer dinamikája előnyt jelent a hagyományos, statikus mérési módszerrel szemben.

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó közlemények

1. K. Iván, N. Kirschner, M. Wittman, P. L. Simon, V. Jakab, Z. Noszticzius, J. H. Merkin, and S. K. Scott. Direct evidence for fixed ionic groups in the hydrogel of an electrolyte diode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1339–1347, 2002.
2. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. Electrolyte diodes and hydrogels: Determination of concentration and pK value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel. *Phys. Rev. E*, 70:061402, 2004.
3. K. Iván, P. L. Simon, M. Wittmann, and Z. Noszticzius. Electrolyte diodes with weak acids and bases I. Theory and an approximate analytical solution. *Journal of Chemical Physics*, 123:164509, 2005.

4. K. Iván, M. Wittmann, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and D. Šnita. Electrolyte Diodes with Weak Acids and Bases II. Numerical model calculations and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 123:164510, 2005.
5. R. Siegel, K. Iván, Z. Noszticzius, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Special Issue for the International Symposium on Soft-Nanotechnology, kézirat előkészületben.

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó népszerű tudományos közlemény

1. Z. Noszticzius, K. Kály-Kullai, and K. Iván. Nemlineáris dinamika a kémiában. *Természet Világa*, 136. évf.:67–73, I. különszám 2005.

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó posztterek

1. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. A novel type of electrolyte diode, 4th ESF REACTOR workshop: „Nonlinear phenomena in chemistry” Budapest, 24–27 jan., 2003.
2. K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. Electrolyte diodes and hydrogels. Determination of concentration and pK value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel 5th ESF REACTOR workshop, Prague, 2–6 September, 2004.

A függelék

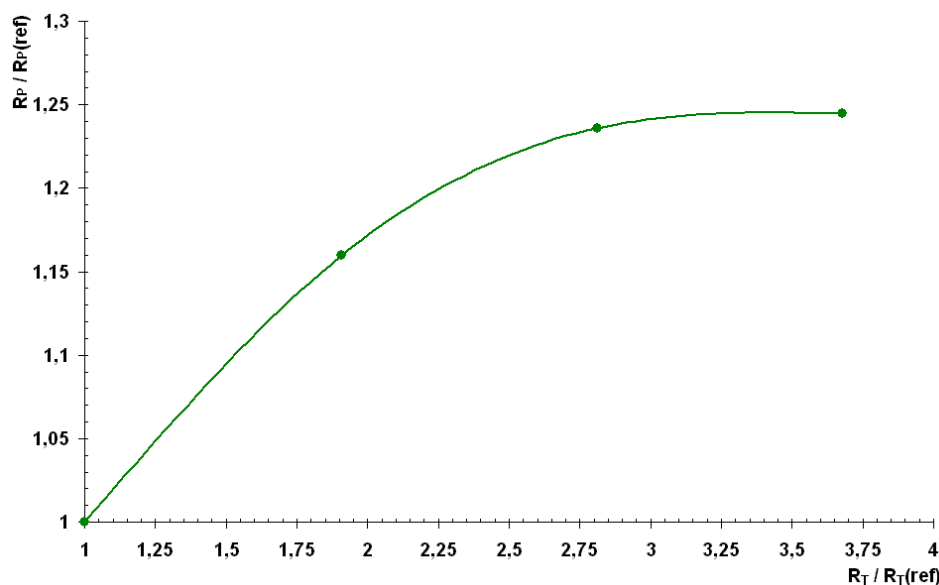
Kiegészítések a 4. fejezethez

A.1. A parazita-ellenállás meghatározása

Amint azt már említettük, ha a gélt behelyezzük a készülékünk kapillárisába, akkor a parazita-ellenállás értéke megváltozik, mivel a gél fajlagos ellenállása nagyobb (az elektrolitkoncentrációtól függően kb. 2–4-szeres), mint az elektrolité. A gél egy része kilóg a kapillárisból, ami az ottani parazita-ellenállást növeli. A hatás becsléséhez különböző fajlagos ellenállású, mindkét oldalon 5 mm hosszan kilógó gélek esetére számítottunk U-I karakterisztikákat. (A számításokat szintén a FEMLAB program segítségével végeztük el [FEMLAB (1997-2005)].) Ezen eredményekből egy olyan diagramot készítettünk, amelyre a relatív parazita-ellenállást $R_P/R_P(ref)$ ábrázoltuk a készülék relatív összellenállásának $R_T/R_T(ref)$ függvényében (ld. A.1. ábra). Itt $R_P(ref)$ -fel és $R_T(ref)$ -fel, rendre, a referenciaállapot számított parazita- és összellenállását jelöltük, azaz, amikor a készüléket homogén elektrolit tölti ki. A parazita-ellenállás aktuális értékét a mérésből és erről az ábráról határoztuk meg a következőképpen. Először $R_T(ref)$ -t számítottuk ki a lineáris U-I karakterisztikából, amikor a készülék csupán elektrolittal van töltve. Ezután, a géles U-I karakterisztika lineáris részét felhasználva, meghatároztuk R_T -t és ebből $R_T/R_T(ref)$ -t kiszámítottuk. Az A.1. ábra segítségével az $R_T/R_T(ref)$ -ből $R_P/R_P(ref)$ számítható (illetve grafikusán leolvasható). Végül R_P -t határoztuk meg, mivel $R_P(ref)$ -t ismerjük 0,01 és 0,001 M-os KCl oldatok esetén. Az itt leírt korrekció max. 20%-kal növeli meg a parazita-ellenállást. Mindazonáltal, mivel a parazita-ellenállásból származó feszültségkorrekció kevesebb, mint 10%-a a teljes feszültségnek, kis bizonytalanságok (pl. a gél kapillárisból kilógó végének pontos hossza eltérhet az elméleti 5 mm-től 1-2 mm-rel) nem

A.2. A vezetőképességek arányára vonatkozó kifejezés, α , levezetése

változtathatnak az eredményen.



A.1. ábra. A relatív parazita-ellenállás a relatív összellenállás függvényében
(bővebben ld. a szöveget)

A.2. A vezetőképességek arányára vonatkozó kifejezés, α , levezetése

Jelöljük a gélben lévő fixált anionkoncentrációt a_F -fel. Ekkor a gélben lévő kálium- és kloridionok koncentrációja - c_K és c_{Cl} - meghatározható, figyelembe véve a Donnan egyensúlyt és az elektroneutralitási feltételt. Ezekből a következő adódik

$$c_K = \frac{a_F + \sqrt{a_F^2 + 4 \cdot c_0^2}}{2}$$
$$c_{Cl} = c_K - a_F$$

ahol c_0 a KCl koncentráció a gél körüli elektrolitban. Mivel a gélben nincsen koncentrációgradiens az ionáramok csak $\Delta\varphi$ -tól, a külső feszültségtől függenek.

A függelék. Kiegészítések a 4. fejezethez

Ezek az alábbi alakban fejezhetők ki

$$\begin{aligned} I_K &= u_K \cdot c_K \cdot \Delta\varphi \cdot \frac{A}{L}, \\ I_{Cl} &= -u_{Cl} \cdot c_{Cl} \cdot \Delta\varphi \cdot \frac{A}{L}, \end{aligned}$$

ahol I_K és I_{Cl} rendre a kálium- és kloridionok móláramai a gélen át, u_K és u_{Cl} a gélen belüli ionmozgékonyosság, A a gél keresztmetszete, L pedig a gél polarizált hossza. Az áramerősség az ionok töltésével szorzott ionáramok összegeként adódik, azaz:

$$I = F \cdot (I_K - I_{Cl}).$$

Amikor két különböző koncentrációjú elektrolittal (itt $c_{01} = 10^{-3}$ M, $c_{02} = 10^{-2}$ M) és azonos feszültséggel mérést végzünk ugyanazon a géldarabon, két különböző áramerősséget mérünk a külső koncentrációknak megfelelően. Ezen áramok vezetőképességének aránya, α , a következőképpen fejezhető ki

$$\alpha = \frac{I_2}{I_1} = \frac{u_K \cdot c_{K2} + u_{Cl} \cdot c_{Cl2}}{u_K \cdot c_{K1} + u_{Cl} \cdot c_{Cl1}}. \quad (\text{A.1})$$

Ismeretes, hogy (ahogy azt a 4.3. ábrán szemléltetjük) egy hidrogélben az ionmozgékonyosság kisebb, mint a tiszta vizes oldatban. Mindez annak tulajdonítható, hogy a polimerháló lelassítja a kisebb molekulák diffúzióját a gélen belül. (Egy adott ion mozgékonyága arányos a diffúziós állandójával, ami az Einstein egyenlet következménye.) Mivel a kálium- és kloridionok ionsugara és diffúziós állandója vizes közegben nagyon közel van egymáshoz, jó közelítés, azt feltételeznünk, hogy ezeket az ionokat azonos mértékben „lassítja le” a polimerháló [Amsden (1998a,b, 1999)]. Ezért a következőkben azt feltételezzük, hogy a kálium- és kloridionok diffúziós együtthatóinak aránya, r , független a közegtől és megegyezik a vizes oldatban és a hidrogélben:

$$r = \frac{D_K}{D_{Cl}} = \frac{D_{K,GEL}}{D_{Cl,GEL}} = \frac{u_K}{u_{Cl}} \quad (\text{A.2})$$

Itt D_K , D_{Cl} , és $D_{K,GEL}$, $D_{Cl,GEL}$ rendre a kálium- és kloridionok diffúziós állandója vizes oldatban valamint a gélmátrixban. 25 °C-on $r = 0,96$ [Marcus (1997)]. Bevezetve ezt az r arányt az (A.1) egyenletbe valamint felhasználva az elektro-neutralitási feltételt, α az alábbi alakra hozható

$$\alpha = \frac{(r+1) \cdot c_{K2} - a_F}{(r+1) \cdot c_{K1} - a_F} \quad (\text{A.3})$$

A.2. A vezetőképességek arányára vonatkozó kifejezés, α , levezetése

Bevezetve a Donnan egyensúlyt a fenti egyenletbe, (A.3)-ba, megkapjuk α -t a fixált töltés koncentrációjának függvényében:

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2 \cdot c_{02}}{a_F}\right)^2 + R}}{\sqrt{1 + \left(\frac{2 \cdot c_{01}}{a_F}\right)^2 + R}}, \quad (\text{A.4})$$
$$\text{ahol } R = \frac{r-1}{r+1} = \frac{D_K - D_{Cl}}{D_K + D_{Cl}} = -0,02.$$

B függelék

Kiegészítések a 7. fejezethez

B.1. A lúgos zónában érvényes (7.1)-es és (7.2)-es képlet levezetése

Az alábbiakban a (7.1), (B.15) formulákat vezetjük le. A 7.3.2. fejezetben használt feltételezéseket használjuk fel.

A lúgos oldalon a 3 komponensre a Nernst-Planck egyenlet

$$-j_{BOH} = D_{BOH}c'_{BOH} \quad (B.1)$$

$$-j_B = D_B(c'_B + c_B\varphi') \quad (B.2)$$

$$-j_{OH} = D_{OH}(c'_{OH} - c_{OH}\varphi') \quad (B.3)$$

ahol az aposztróf az x -szerinti deriválást jelenti. Az anyagmérleg-egyenlet

$$-j'_{BOH} = j'_B = j'_{OH} = \sigma_{OH}. \quad (B.4)$$

ahol σ_{OH} a OH^- ionok forrassűrűsége. (σ_{OH} nem nulla és a tér függvénye.) Mivel a savas oldalon nincsenek B^+ ionok a B anyagra vonatkozó teljes ionáramnak, amely vagy B^+ vagy BOH formában van jelen, nullának kell lennie az egész diódában, ezáltal a lúgos zónában is

$$j_{BOH} + j_B = 0. \quad (B.5)$$

Ebben a zónában az elektromos áramsűrűség

$$i = F(j_B - j_{OH}). \quad (B.6)$$

B.1. A lúgos zónában érvényes (7.1)-es és (7.2)-es képlet levezetése

(B.5)-ből és (B.6)-ból

$$j_B = -j_{BOH} \quad j_{OH} = -j_{BOH} - i/F. \quad (\text{B.7})$$

Összeadva (B.2)-t és (B.3)-t (miután a diffúziós állandókkal leosztottunk), majd behelyettesítve ezeket a kifejezéseket j_B -be és j_{OH} -ba

$$D_{OH}j_{BOH} + D_B(j_{BOH} + i/F) = D_{OH}D_B(2c'_B + c_{FA}^b\varphi'),$$

ahol az elektroneutralitási feltétel az alábbi alakban írható:

$$c_B - c_{OH} = c_{FA}^b = \text{const.} \quad (\text{B.8})$$

Felhasználva (B.1)-t

$$-(D_{OH} + D_B)D_{BOH}c'_{BOH} + D_Bi/F = D_{OH}D_B(2c'_B + c_{FA}^b\varphi'). \quad (\text{B.9})$$

Kivonva a (B.3) egyenletet a (B.2) egyenletből (miután a diffúziós állandókkal leosztottunk) és behelyettesítve a (B.7) kifejezéseket j_B -be és j_{OH} -ba és (B.8)-ba a következőket kapjuk

$$D_{OH}j_{BOH} - D_B(j_{BOH} + i/F) = D_{OH}D_B(2c_B - c_{FA}^b)\varphi'.$$

Felhasználva (B.1)-t

$$(D_B - D_{OH})D_{BOH}c'_{BOH} - D_Bi/F = D_{OH}D_B(2c_B - c_{FA}^b)\varphi'. \quad (\text{B.10})$$

Összeadva (B.9)-t és (B.10)-t

$$-D_{BOH}c'_{BOH} = D_B(c'_B + c_B\varphi'). \quad (\text{B.11})$$

A kvázi-egyensúlyi helyzet ($K_b c_{BOH} = c_{OH} c_B$) és az elektroneutralitási feltételezés a következőt adja

$$c'_{BOH} = (2c_B - c_{FA}^b)c'_B/K_b. \quad (\text{B.12})$$

Ezt behelyettesítve (B.11)-be

$$\left(\frac{c_{FA}^b}{c_B} - 2\right)D_{BOH}c'_B = K_b D_B \left(\frac{c'_B}{c_B} + \varphi'\right). \quad (\text{B.13})$$

Ezt az egyenletet 0-tól l_b -ig integrálva (7.1)-t kapjuk.

Behelyettesítve (B.12)-t (B.9)-be

$$\begin{aligned} & [(2c_B - c_{FA}^b)(D_{OH} + D_B)D_{BOH} + 2K_b D_{OH}D_B] c'_B - \\ & - K_b D_{OH}D_B c_{FA}^b \varphi' = K_b D_B i/F \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Ezt az egyenletet 0-tól l_b -ig integrálva, majd figyelembe véve (7.1)-t, (7.2)-höz jutunk, amelyben

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{(D_{OH} + D_B) D_{BOH}}{K_b D_B} (c_B^2(0) - c_B^2(l_b)) + \\
 &+ \left(2D_{OH} - \frac{(3D_{OH} + D_B)c_{FA}^b D_{BOH}}{K_b D_B} \right) (c_B(0) - c_B(l_b)) - \\
 &- c_{FA}^b D_{OH} \left(1 - \frac{c_{FA}^b D_{BOH}}{K_b D_B} \right) \ln \frac{c_B(0)}{c_B(l_b)}. \quad (B.15)
 \end{aligned}$$

B.2. A savas zónában érvényes (7.3)-as és (7.4)-es képlet levezetése

A savas zónában lévő három komponensre a Nernst-Planck egyenlet

$$-j_{HA} = D_{HA} c'_{HA}, \quad (B.16)$$

$$-j_A = D_A (c'_A - c_A \varphi'), \quad (B.17)$$

$$-j_H = D_H (c'_H - c_H \varphi'). \quad (B.18)$$

Az anyagmérleg-egyenlet:

$$-j'_{HA} = j'_A = j'_H = \sigma_H. \quad (B.19)$$

Az A anyagot szállító teljes anyagáram-sűrűségnek, amelyet az A^- és HA komponensek adják ki, nullának kell lennie az egész diódában, mivel nincs A^- ion a lúgos zónában. Ezáltal a teljes anyagáram-sűrűség

$$j_{HA} + j_A = j_H = 0 \quad (B.20)$$

a savas zónában is. Innentől kezdve a lúgos zónára leírt módon levezethető az eredmény, azzal a különbséggel, hogy itt a fixált töltés koncentrációja elhanyagolható a gyenge sav anionkoncentrációjához képest. Ezáltal a kvázi-elektroneutralitási feltétel a savas zónában

$$c_A = c_H \quad (B.21)$$

A (B.13)-nak megfelelő képlet

$$-2D_{HA} c'_A = K_a D_a \left(\frac{c'_A}{c_A} - \varphi' \right) \quad (B.22)$$

B.3. A koncentráció- és potenciálprofilok számítása az analitikus formulák alapján a lúgos és a savas zónákban

Integrálva ezt az egyenletet $L-l_a$ -tól L -ig (7.3)-t kapjuk. (7.4)-t és Q -t (7.3)-ból P -vel analóg módon lehet levezetni. (ld. (B.15))

$$Q = \frac{(D_H + D_A)D_{HA}}{K_a D_A} (c_A^2(L) - c_A^2(L-l_a)) + 2D_H (c_A(L) - c_A(L-l_a)). \quad (\text{B.23})$$

B.3. A koncentráció- és potenciálprofilok számítása az analitikus formulák alapján a lúgos és a savas zónákban

B.3.1. Az egyes zónák relatív hossza

A (7.2) egyenletet elosztva (7.6)-tal valamint a (7.4)-t a (7.6)-tal rendre kiszámíthatjuk a lúgos és a savas zóna relatív hosszát:

$$\frac{l_b}{L} = \frac{P}{P + Q + D_H c_{FA}^w (\Delta\varphi - \varphi_a - \varphi_b)}, \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{l_a}{L} = \frac{Q}{P} \frac{l_b}{L}. \quad (\text{B.25})$$

B.3.2. A koncentrációprofil a lúgos zónában

Ha a (B.14) egyenlet mindkét oldalát elosztjuk $K_b D_B$ -vel és az így kapott egyenlet baloldalát elnevezzük $p(c_B)$ -nek, akkor az új egyenlet

$$p(c_B) = \frac{i}{F}. \quad (\text{B.26})$$

Az egyenlet mindkét oldalát 0-tól l_b -ig integrálva

$$\int_{c_B(0)}^{c_B(l_b)} p(c_B) dc_B = \frac{i}{F} \int_0^{l_b} dx = \frac{i}{F} l_b = -P. \quad (\text{B.27})$$

Most pedig válasszuk az integrálás felső határának x -et, 0 és l_b között

$$\int_{c_B(0)}^{c_B(x)} p(c_B) dc_B = \frac{i}{F} \int_0^x dx^* = \frac{-P}{l_b} x. \quad (\text{B.28})$$

Ezáltal a c_B függvényeként tudjuk kifejezni az x koordinátát

$$x = F(c_B), \quad (\text{B.29})$$

ahol

$$F(c_B) = \frac{l_b}{P} \int_{c_B(x)}^{c_B(0)} p(c_B) dc_B, \quad (\text{B.30})$$

így ez a függvény a koncentrácioprofil függvényének inverze

$$c_B = c_B(x). \quad (\text{B.31})$$

B.3.3. A koncentrácioprofil a savas zónában

A (B.26)-tal analóg módon bevezethetjük az alábbi jelölést

$$q(c_A) = -\frac{i}{F}. \quad (\text{B.32})$$

A (B.32) egyenlet mindkét oldalát $L - l_a$ -tól L -ig integrálva

$$\int_{c_A(L-l_a)}^{c_A(L)} dx = -\frac{i}{F} l_a = Q. \quad (\text{B.33})$$

Most az integrálás alsó határát x -nek választva $L - l_a$ és L között

$$\int_{c_A(L-x)}^{c_A(L)} q(c_A) dc = -\frac{i}{F} \int_{L-x}^L dx^* = \frac{Q}{l_a} x. \quad (\text{B.34})$$

Így ugyancsak a koncentrácioprofil inverzét kapjuk.

B.3.4. A potenciálprofil a lúgos zónában

(7.1)-t felírva

$$\Delta\varphi_b = \varphi^b [c_B(l_b)], \quad (\text{B.35})$$

és ismerve a B anyag koncentrácioprofilját a lúgos zónában, (B.31), a potenciálprofil az alábbiak szerint számítható

$$\varphi(x) = \varphi^b [c_B(x)]. \quad (\text{B.36})$$

B.3.5. A potenciálprofil a savas zónában

Hasonlóképpen, vegyük (7.3)-t

$$\Delta\varphi_a = \varphi^a [c_A (L - l_a)], \quad (\text{B.37})$$

az A anyag koncentrációjának profiljának ismeretében a savas zónában

$$c_A = c_A(L - x), \quad (\text{B.38})$$

a potenciálprofil az alábbiak alapján lehet számítani

$$\varphi(x) = \Delta\varphi - \varphi^a [c_A(L - x)]. \quad (\text{B.39})$$

B.4. Donnan egyensúly a folyadék-gél határfelületen

Ahogy említettük, a lúgos zónában a gélhenger tartalmaz fixált negatív ionokat. A gélhenger ezen része kapcsolatban van a lúgos oldattér folyadékfáziséval, ezáltal a folyadék-gél határfelületnél egy ugrás van a fixált töltések koncentrációjában. Egyensúlyban az ehhez tartozó koncentráció és feszültségugrások számíthatóak a jól ismert Donnan egyensúly egyenletei alapján. Mindazonáltal, jelen rendszer nincs egyensúlyban, hiszen ionáramok folynak a két fázis határfelületén át. Most röviden megmutatjuk, hogy ennek az eltérésnek az ellenére, a Donnan egyensúly egyenletei felhasználhatóak míg a határréteg elég vékonynak tekinthető. Ezért egy nagyon vékony, de folytonos átmeneti zónát tételezünk fel a folyadék- és a gélfázis között. Tekintsük ebben a határrétegben az i -dik mozgékony ionra vonatkozó anyagáram-sűrűséget, ahogy azt a Nernst-Planck egyenlet leírja:

$$-\frac{j_i}{D_i} = \frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{d\varphi}{dx}. \quad (\text{B.40})$$

Elosztva ezt az egyenletet c_i -vel, a következőket írhatjuk:

$$\frac{d(\ln c_i + z_i \varphi)}{dx} = -\frac{j_i}{D_i c_i}. \quad (\text{B.41})$$

Jelöljük az x koordinátán az átmeneti zóna kezdetét és végét rendre $x(1)$ -gyel és $x(2)$ -vel. A fenti egyenletet $x(1)$ -től $x(2)$ -ig integrálva a következőket kapjuk

$$\ln \frac{c_i(2)}{c_i(1)} + z_i [\varphi(2) - \varphi(1)] = \int_{x(1)}^{x(2)} \frac{j_i}{D_i c_i} dx. \quad (\text{B.42})$$

B függelék. Kiegészítések a 7. fejezethez

Egyensúlyban $j_i = 0$, ezáltal a fenti egyenlet jobboldala nulla. Ha nincs egyensúlyban, akkor j_i nem nulla, mindazonáltal az integrál értéke még elhanyagolható lehet, ha az átmeneti zóna szélessége $x(2) - x(1)$ elég kicsi. Azaz, egy vékony átmeneti zónában a Donnan potenciál ($\Delta\varphi_D$) úgy számítható, mint egyensúlyban:

$$\Delta\varphi_D = \varphi(2) - \varphi(1) = -\frac{1}{z_i} \ln \frac{c_i(2)}{c_i(1)}. \quad (\text{B.43})$$

Ezt a képletet használtuk a gél- és a folyadékfázis közötti határfelületen eső potenciálkülönbség kiszámítására. Figyelembe véve $\Delta\varphi_D$ -t és az elektroneutralitási feltételt a Donnan egyensúly szokásos képletei levezethetőek. Így a gélen belül a mozgékony kation (B) koncentrációja ($c_B(0)$) kifejezhető a lúgos oldatbeli koncentrációjának ($c_B(res)$) és a fixált töltés gélen belüli koncentrációjának (c_{FA}^b) függvényeként a következőképpen:

$$c_B(0) = \sqrt{(c_B(res))^2 + \left(\frac{c_{FA}^b}{2}\right)^2} + \frac{c_{FA}^b}{2}. \quad (\text{B.44})$$

B.4. Donnan egyensúly a folyadék-gél határfelületen

C függelék

Kiegészítések a 10. fejezethez

C.1. A (10.19)-es összefüggés ellenőrzése

Az összefüggést azért szükséges ellenőriznünk, mivel a levezetés csak akkor érvényes, ha a hőteljesítmény disszipációjában a fő szerepet a hővezetés játsza, a hőátadás pedig elhanyagolható.

A 10.7. fejezetben feltételeztük az alábbi összefüggést (ld. (10.8)-as egyenlet), miszerint

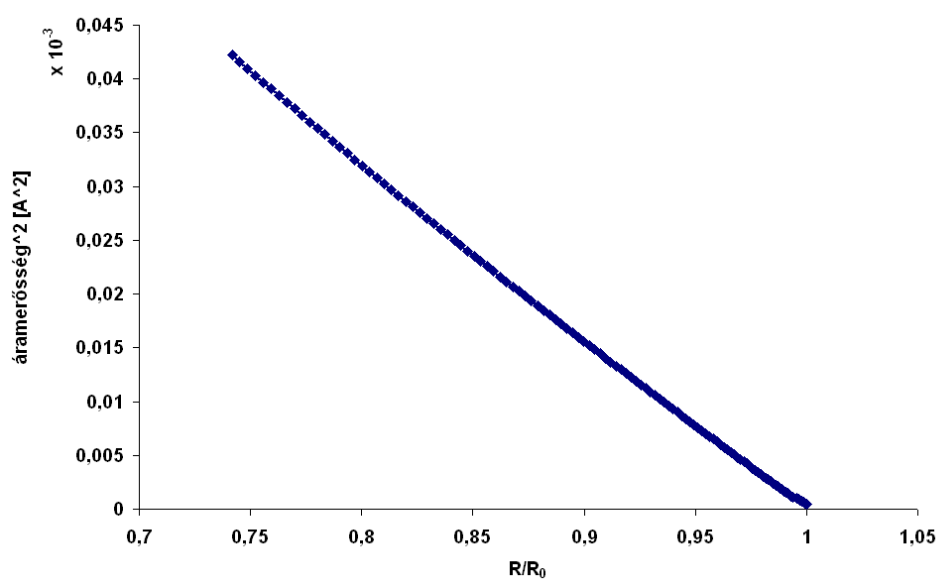
$$P(\text{elektromos}) = I^2 R = \gamma (R - R_0), \quad (\text{C.1})$$

azaz a legegyszerűbb esetet vizsgálva - kémiai reakció hiányában - a környezetnek leadott teljesítmény arányos a tényleges és a teljesítmény nélkül mért ellenállások különbségével. Ezt az egyenletet átalakítva:

$$I^2 = \gamma - \gamma \frac{R_0}{R}. \quad (\text{C.2})$$

Tehát ezek alapján, a mért kalibrációs görbe adatait felhasználva az I^2 vs. R_0/R ábrának egyenest kell adnia, ekkor teljesül a feltételünk. A C.1. ábrán látható, hogy a függvény lineáris, tehát a teljesítmény disszipációjában valóban a hővezetés játsza a fő szerepet, a sugárzási hőátadás pedig elhanyagolható.

C.1. A (10.19)-es összefüggés ellenőrzése



C.1. ábra. A (10.19)-as összefüggés ábrázolása. A függőleges tengelyen az I^2 -t [A^2], a vízszintes tengelyen pedig az R/R_0 -t ábráztuk. Az egyenes illesztése

alapján γ -ra $1,61 \times 10^{-4} A^2$ adódik.

Irodalomjegyzék

- B. G. Amsden. Solute Diffusion within Hydrogels. Mechanisms and Models. *Macromolecules*, 31 (23):8382, 1998a. [A.2](#)
- B. G. Amsden. Solute diffusion in hydrogels. an examination of the retardation effect. *Polymer Gels and Networks*, 6:13–43, 1998b. [A.2](#)
- B. G. Amsden. An Obstruction-Scaling Model for Diffusion in Homogeneous Hydrogels. *Macromolecules*, 32:874, 1999. [A.2](#)
- P. W. Atkins. *Fizikai kémia I. Egyensúly*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002. [7.2.1](#)
- I. Bársony. Mikrogépészeti eljárásokkal a nanotechnológia felé. *Magyar Tudomány*, 9:1083, 2003. [9.2.1](#)
- V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. DeKepper. Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Phys. Rev. Letters*, 64:2953–2956, 1990. [1.3](#)
- R. Cervellati, N. Crespi-Perellino, S. D. Furrow, and A. Minghetti. Inhibitory effects by soy antioxidants on the oscillations of the Briggs-Rauscher reaction. *Helv. Chim. Acta*, 83:3179–3189, 2000. [10.1](#)
- R. Cervellati, K. Höner, S. D. Furrow, C. Neddens, and S. Costa. The Briggs-Rauscher reaction as a test to measure the activity of antioxidants. *Helv. Chim. Acta*, 84:3533–3547, 2001. [10.1](#)
- R. Cervellati, K. Höner, S. D. Furrow, and F. Mazzanti. Inhibitory effects by antioxidants on the oscillations of the Briggs-Rauscher reaction in mixed *EtOH/H₂O* medium. *Helv. Chim. Acta*, 85:2523–2537, 2002a. [10.1](#)

- R. Cervellati, C. Renzulli, M. C. Guerra, and E. Speroni. Evaluation of anti-oxidant activity of some natural polyphenolic compounds using the Briggs-Rauscher reaction method. *J. of Agricultural Chem.*, 50:7504–7509, 2002b. [10.1](#)
- R. Cervellati, K. Höner, S. D. Furrow, F. Mazzanti, and S. Costa. An experimental and mechanistic investigation of the complexities arising during inhibition of the Briggs-Rauscher reaction by antioxidants. *Helv. Chim. Acta*, 87:133–155, 2004. [10.1](#)
- O. Z. Didenko and P. E. Strizhak. Effect of temperature and small amounts of metal ions on transient chaos in the batch Belousov-Zhabotinsky system. *Chemical Physics Letters*, 340:55, 2001. [10.1](#)
- M. Doi, M. Matsumoto, and Y. Hirose. Deformation of ionic polymer gels by electric fields. *Macromolecules*, 25 (20):5504–5511, 1992. [3.1](#)
- Cs. Dücső, 2003. <http://www.kfki.hu/~atkihp/semic.htm>. [10.4](#)
- Cs. Dücső, M. Ádám, P. Fürjes, M. Hirschfelder, S. Kulinyi, and I. Bársony. Explosion-proof monitoring of hydrocarbons by mechanically stabilised, integrable calorimetric microsensors. *Sensors and Actuators B*, 95:189–194, 2003. [10.4](#), [10.1](#)
- FEMLAB, 1997-2005. (Finite Element Modelling Laboratory) - an advanced software package (<http://www.femlab.com>). [4.2.6](#), [A.1](#)
- F. Fergg and F. J. Keil. Diffusion and reactions of multicomponent electrolytes in poly(vinyl-alcohol) hydrogels - modeling and experiment. *Chem. Engng. Sci.*, 56:1305–1315, 2001. [3.2](#), [3.3.2](#)
- C.A. Finch, editor. *Polyvinyl Alcohol-Developments*. Wiley, Chichester, New York, 1992. p. 39. [3.3.3](#), [3.6](#)
- P. Fürjes, Cs. Dücső, M. Ádám, J. Zettner, and I. Bársony. Thermal characterisation of micro-hotplates used in sensor structures. *Superlattices and Microstructures*, 35:455–464, 2004. [10.4](#), [10.1](#)
- L. Hegedűs, Z. Noszticzius, Á. Papp, A. Schubert, and M. Wittmann. Nonlinear salt-effect in an electrolyte diode. *ACH Models in Chemistry*, 132:207, 1995. [1.2](#)
- L. Hegedűs, M. Wittmann, N. Kirschner, and Z. Noszticzius. Reaction, diffusion, electric conduction and determination of fixed ions in a hydrogel. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 102:101, 1996. [1.2](#), [1.3](#), [3.3.3](#), [4.3.3](#), [4.3.3](#), [5.2](#), [7.3.1](#)

IRODALOMJEGYZÉK

- L. Hegedűs, N. Kirschner, M. Wittmann, and Z. Noszticzius. Electrolyte transistors: Ionic reaction diffusion system with amplifying properties. *J. Phys. Chem. A*, 102:6491, 1998. [1.2](#), [1.5](#), [1.5.2](#), [7.3.1](#)
- L. Hegedűs, N. Kirschner, M. Wittmann, P. L. Simon, Z. Noszticzius, T. Amemiya, T. Ohmori, and T. Yamaguchi. Nonlinear effects of electrolyte diodes and transistors in a polymer gel medium. *CHAOS*, 9:283, 1999. [1.2](#), [1.4.1](#), [1.5.2](#), [7.3.1](#), [7.3.2](#), [7.3.3](#), [7.5](#)
- T. A. Henzinger. The theory of hybrid automata, 2001. http://www-cad.eecs.berkeley.edu/~tah/Publications/the_theory_of_hybrid_automata.pdf. [10.3](#)
- Gy. Inzelt, V. Kertész, and Gy. Láng. Simultaneous oscillations of the surface mass and potential in the course of the galvanostatic oxidation of 2-propanol. *J. Phys. Chem.*, 97:6104–6106, 1993. [1.1](#)
- K. Iván, N. Kirschner, M. Wittman, P. L. Simon, V. Jakab, Z. Noszticzius, J. H. Merkin, and S. K. Scott. Direct evidence for fixed ionic groups in the hydrogel of an electrolyte diode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1339–1347, 2002. [2](#), [4.2.2](#), [6.2](#), [7.3.1](#), [8.3.4](#), [10.9.1](#), [10.9.1](#)
- K. Iván, M. Wittman, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Jürgen Vollmer. Electrolyte diodes and hydrogels: Determination of concentration and pK value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel. *Phys. Rev. E*, 70:061402, 2004. [7.3.1](#), [8.3.4](#), [10.9.1](#), [10.9.1](#), [10.9.1](#)
- K. Iván, P. L. Simon, M. Wittmann, and Z. Noszticzius. Electrolyte diodes with weak acids and bases I. theory and an approximate analytical solution. *Journal of Chemical Physics*, 123:164509, 2005a. [8.1](#), [10.9.1](#)
- K. Iván, M. Wittmann, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and Dalimil Šnita. Electrolyte diodes with weak acids and bases II. numerical model calculations and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 123:164510, 2005b. [10.9.1](#)
- É. Kárpáti-Smidróczki, A. Büki, and M. Zrínyi. Pattern forming precipitation in gels due to coupling of chemical reactions with diffusion. *Colloid. Polym. Sci.*, 273:857, 1995. [1.3](#), [4.1.1](#)
- N. Kirschner. Elektrolit tranzisztorok. Master's thesis, BME, Budapest, 1997. [1.3](#)
- N. Kirschner, L. Hegedűs, M. Wittmann, and Z. Noszticzius. Nonlinear "salt-effect" in an electrolyte diode. theory and experiments. *ACH Models in Chemistry*, 135:279–286, 1998. [1.4](#)

- N. Kirschner, M. Wittmann, P. L. Simon, Z. Noszticzius, and J. Merkin. Acid-base diodes in a hydrogel medium. nonlinear response for mono- and divalent contaminating ions: theory and experiments. *Macromol. Symp.*, 160:167, 2000. [1.2](#)
- G. T. A. Kovacs. *Micromachined Transducers Sourcebook*. McGraw-Hill, 1998. [9.2.1](#)
- G. Kshirsagar, Z. Noszticzius, W. D. McCormick, and H. L. Swinney. Spatial patterns in a uniformly fed membrane reactor. *Physica D*, 49:5–12, 1991. [1.3](#)
- A. Lázár, Z. Noszticzius, H. Farkas, and H-D. Försterling. Involutes: the geometry of chemical waves rotating in annular membranes. *CHAOS*, 5:443–447, 1995. [1.3](#)
- K. J. Lee, W. D. McCormick, Z. Noszticzius, and H. L. Swinney. Turing patterns visualized by index of refraction variations. *J. Chem. Phys.*, 96:4048–4049, 1992. [1.3](#)
- K. J. Lee, W. D. McCormick, J. E. Pearson, and H. L. Swinney. Experimental observation of self-replicating spots in a reaction-diffusion system. *Nature*, 369:215–218, 1994. [1.3](#)
- I. Lengyel and I. R. Epstein. Modeling of turing structures in the chlorite-iodide-malonic acid-starch reaction system. *Science*, 251:650–652, 1991. [1.3](#)
- V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, 1962. [4.1.2](#)
- David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, London, New York, 1999-2000. [3.3.2](#), [4.3.1](#), [4.3.1](#)
- Ch. Linder, Y. Oren, Y. Pertz, I. Rubinstein, and B. Zaltzman. *megjelenés alatt*, 2003. [3.4](#)
- J. Lindner, D. Šnita, and M. Marek. Modelling of ionic systems with a narrow acid-base boundary. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1348–1354, 2002. [3.3.1](#)
- F. Maletzki, H.W. Rossler, and E. Staude. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *J. Membr. Sci.*, 71:105–116, 1992. [3.4](#)
- J. A. Manzanares, K. Kontturi, S. Mafé, V. M. Aguilera, and J. Pellicer. Polarization effects at the cation-exchange membrane - solution interface. *Acta Chem. Scand.*, 45:115–121, 1991. [3.3.1](#)

IRODALOMJEGYZÉK

- J. A. Manzanares, W. D. Murphy, S. Mafé, and H. Reiss. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.*, 97:8524–8530, 1993. [3.3.1](#)
- Y. Marcus. *Ion Properties*. Marcell Dekker, New York, 1997. [3.3.2](#), [7.4](#), [A.2](#)
- J. H. Merkin, P. L. Simon, and Z. Noszticzius. Analysis of the electrolyte diode. electro-diffusion and chemical reaction within a hydrogel reactor. *J. Math. Chem.*, 28:43, 2000. [1.2](#)
- M. Morari and E. Zafiriou. *Robust process control*. Prentice-Hall, 1989. [10.3](#)
- N. S. Nise. *Control Systems Engineering*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1995. [10.3](#)
- Z. Noszticzius and A. Schubert. Electrolyte diode i. analysis of isothermal transport processes in the interfaces of aqueous solution of acids and bases. *Periodica Polytechnica*, 17:165–177, 1973. [1.2](#), [1.3](#)
- Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W. D. McCormick, H. L. Swinney, and W. Y. Tam. Sustained chemical waves in an annular gel reactor: a chemical pinwheel. *Nature*, 329:619, 1987a. [1.3](#)
- Z. Noszticzius, W. D. McCormick, and H. L. Swinney. Effect of trace impurities on a bifurcation structure in the Belousov-Zhabotinskii reaction and preparation of high-purity malonic acid. *Journal of Physical Chemistry*, 91:5129, 1987b. [10.1](#)
- Z. Noszticzius, W. D. McCormick, and H. L. Swinney. Use of bifurcation diagrams as fingerprints of chemical mechanisms. *Journal of Physical Chemistry*, 93:2796, 1989. [10.1](#)
- Z. Noszticzius, Q. Ouyang, W. D. McCormick, and H. L. Swinney. Effect of Turing pattern indicators on CIMA oscillators. *J. Phys. Chem.*, 96:6302–6307, 1992. [1.3](#)
- Z. Noszticzius, K. Kály-Kullai, and K. Iván. Nemlineáris dinamika a kémiában. *Természet Világa*, 136. évf. :67–73, I. különszám 2005. [1.1](#), [10.2](#), [10.9.1](#)
- Q. Ouyang and H. L. Swinney. Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns. *Nature*, 352:610–612, 1991. [1.3](#)
- G. Paradossi, F. Cavalieri, E. Chiessi, V. Ponassi, and V. Martorana. Tailoring of Physical and Chemical Properties of Macro- and Microhydrogels Based on Telechelic PVA. *Biomacromolecules*, 3:1255–1262, 2002. [4.1.2](#), [5.1](#)

- M. Pačes, J. Lindner, J. Havlica, J. Košek, D. Šnita, and M. Marek. Mathematical modeling of complex chemical microsystems in electric field. In *IRET 4 (4th Int. Conf. on Microreaction Techn.)*, volume 120, page 264, Atlanta, 2000. AIChE Spring National Meeting. [3.3.1](#)
- N. Pejič, V. Kuntič, S. Anič, V. Vukojevič, and Lj. Kolar-Anič. Kinetic determination of microquantities of rutin by perturbation of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction in an open system. *Micro. Chim. Acta*, 143:261–267, 2003. [10.1](#)
- I. Rubinstein. Electro-diffusion of ions. In *SIAM Studies in Appl. Math.*, volume 11, Philadelphia, 1990. SIAM. [3.3.1](#)
- I. Rubinstein and B. Zaltzman. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E*, 62:2238–2251, 2000. [3.3.1](#), [3.4](#), [6.2](#)
- I. Rubinstein, B. Zaltzman, and O. Kedem. Electric fields in and around ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 125:17–21, 1997. [2.3.2](#), [3.3.1](#), [6.2](#)
- A. Schubert and Z. Noszticzius. Electrolyte diode - an experimental study, part. ii. *Periodica Polytechnica*, 21:279–283, 1977. [1.2](#), [1.3](#)
- P. E. Strizhak and V. O. Khavrus. Determination of gases (NO, CO, Cl₂) using mixed-mode regimes in the Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction. *Talanta*, 51:935, 2000. [10.1](#)
- P. E. Strizhak, O. Z. Didenko, and T. S. Ivashchenko. Determination of traces of thallium using the transient chaotic regime in the Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction. *Analytica Chimica Acta*, 428:15, 2001. [10.1](#)
- D. R. Thévenot, K. Tóth, R. A. Durst, and G. S. Wilson. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16:121–131, 2001. technical report. [1.1](#)
- K. Tóth and E. R. Gyurcsányi. Szenzorok az analitikai kémiában. *Nagyar Tudomány*, 12:1614, 2002. [1.1](#)
- D. Šnita and M. Marek, 2002-2004. IonLab: a software to simulate ionic reaction-diffusion systems. Personal communications. [3.3.1](#), [5.2](#)
- D. Šnita, M. Pačes, J. Lindner, J. Košek, and M. Marek. Nonlinear behaviour of simple ionic systems in hydrogel in an electric field. *Faraday Discuss.*, 120:53–66, 2002. [3.3.1](#)

IRODALOMJEGYZÉK

- V. Vukojevič, N. Pejič, D. Stanisavljev, S. Anič, and Lj. Kolar-Anič. Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray-Liebhafsky reaction. *Analyst*, 124:147, 1999. [10.1](#)
- M. Watzl and A. F. Münster. Turing-like spatial patterns in a polyacrylamide-methylene blue-sulfide-oxygen system. *Chem. Phys. Lett.*, 242:273–278, 1995. [1.3](#)
- R. Westermeier. *Electrophoresis in Practice*. VCH Verlag, Weinheim, New York, 1993. [3.4](#)
- K. B. Yatsimirskii, P. E. Strizhak, T. S. Ivaschenko, and O. Z. Didenko. The influence of different metals small concentrations on the chaotic BZ chemical systems. possibility of their use in chemical analysis. *Química Analítica*, 15: 292–295, 1996. [10.1](#)
- B. Ziaie, A. Baldi, M. Lei, Y. Gu, and R. A. Siegel. Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56:145–172, 2004. [8.4](#), [9.1](#), [9.2](#)